Ueber die Einwirkung von Isochinolin auf 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol und von Isochinolin und Pyridin auf 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Georg Weispfenning
aus Danzig.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg
1911.

Buchdruckerei Julius Schröder, Kirchhain.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen
den 18. Juli 1911.
Berichterstatter: Geh. Regierungsrat Professor Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern

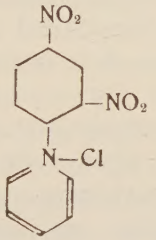
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0077

Allgemeiner Teil.

Das aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol und Pyridin entstehende 1,3-Dinitrophenyl-4-pyridiniumchlorid (I)

I. 

ist dadurch besonders interessant, daß der darin enthaltene Pyridinring, wie Zincke[1]) gezeigt hat, durch Amine und Alkalien zur offenen Kette aufgespalten werden kann.

Anilin und Methylanilin geben beispielsweise unter Abspaltung von 1,3-Dinitro-4-anilin rote Pyridinfarbstoffe[2]), die Zincke als salzsaure Salze von

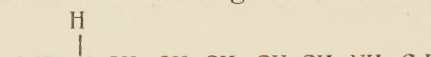
1) A 330, 361 (1904); 333, 296 (1904); 338, 107 (1905); 339, 193 (1905); 341, 365 (1905); 353, 380 (1907).

2) W. König hat unabhängig von Zincke einen anderen Weg zur Darstellung der Pyridinfarbstoffe gefunden; er erhielt durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf Bromcyanpyridin die bromwasserstoffsauren Dianilide J. pr. 69, 105 (1904); J. pr. 70, 19 (1904).

Eine dritte später gefundene Methode zur Darstellung der Pyridinfarbstoffe ist die Einwirkung von Anilin und Salzsäure auf den Trischwefligsäureester des α, γ, α' Trioxypiperidin. Bucherer u. Schenkel B 41, 1346 (1908), Schenkel B 43, 2597 (1910), Reitzenstein u. Breuning B. 43, 2939 (1910).

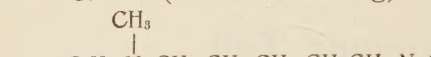
Auch durch Einwirkung von Arylaminen und Salzsäure auf Furfuran bilden sich hierher gehörige Farbstoffe. Zincke u. Mühlhausen B. 38, 3824 (1905).

Derivaten eines aliphatischen Aldehydalkohols erkannt hat und denen die folgenden Formeln zukommen:



(II) resp.

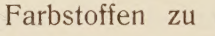
(Anilinverbindung)



(III)

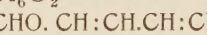
(Methylanilinverbindung)

Der diesen Farbstoffen zu Grunde liegende Aldehydalkohol $C_5H_6O_2$

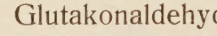


(IV)

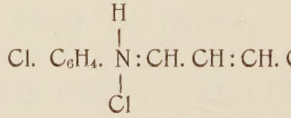
ein Isomeres des Glutakonaldehyds



ließ sich bisher leider nicht isolieren, wohl aber ein Monoanilid[1])



Es wurde aus der oben formulierten Methylanilinverbindung (III) durch Einwirkung von Sodalösung erhalten. In gleicher Weise wurde aus dem mit p.Chloranilin hergestellten Dianilid



durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid neben p.Chloracetanilid ein gechlortes Monoanilid

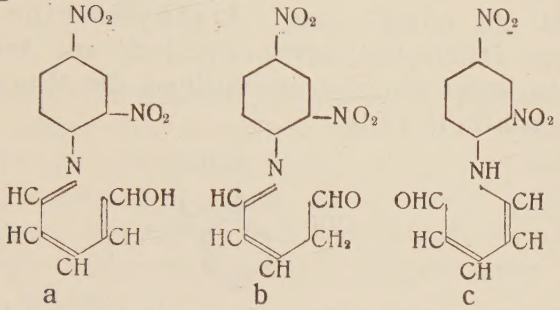
erhalten [2]).

Alkalien spalten den Pyridinring des Dinitrophenylpyridiniumchlorids gleichfalls auf, ohne aber den Dinitrophenylrest abzusprengen. Für das entstehende rote Alkaliprodukt wurde seiner Zeit von den drei möglichen Formeln Va, Vb, Vc die erste Va neben der ihr tautomeren Formel Vb als die wahrscheinlichste ange-

1) A 338, 127. (1905).
2) Zincke & Schreyer. A 353, 380 (1907).

nommen, aber auch mit der dritten der Aldehydaminform Vc muß gerechnet werden.

V.

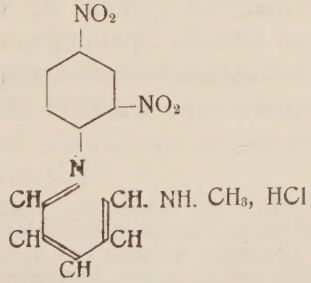


a b c

Eine Ammoniumbase oder eine Pseudobase konnte in dem tiefroten Alkaliprodukt nicht vorliegen, da die Rückverwandlung in das Dinitrophenylpyridiniumchlorid nur mit Eisessig-Salzsäure unter Ausschluß von Wasser gelang, während beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure Dinitroanilin sich abspaltete. Das andere Spaltungsprodukt, der hypothetische Aldehydalkohol (IV), konnte auch hier nicht isoliert werden. Immerhin deutete ein Bittermandelölgeruch auf seine Anwesenheit hin, auch wurde mit Anilin sein Derivat, das salzsaure Dianilid (II) gefaßt.

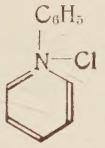
Aehnlich wie Alkali verhalten sich primäre aliphatische Amine, wie z. B. Methylamin bei kurzer Einwirkung auf das Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Es entsteht ein Spaltungsprodukt, das mit Salzsäure ein rotes, salzsaures Salz bildet von der Formel VI.

VI.



Bei längerer Einwirkung von primären aliphatischen, wie von primären aromatischen Aminen geht die Reaktion

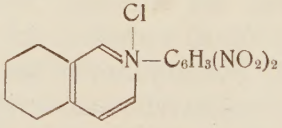
über den Körper VI resp. über das salzsaure Dianilid (II resp. III) hinaus. Es tritt wieder Ringschluß ein und es entsteht ein Alkyl- resp. Arylpyridiniumchlorid. Aus dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Anilin bildet sich also unter Dinitroanilinabspaltung das Phenylpyridiniumchlorid (VII)

VII. 

nach der Gleichung

$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,NC_5H_5\,Cl + NH_2\,C_6H_5 = (NO_2)_2\,C_6H_3\,NH_2 + C_6H_5\,NC_5H_5\,Cl$$

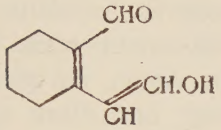
Auf Veranlassung von Herrn Professor Zincke habe ich die oben kurz skizzierten Versuche auf ein Benzpyridin, das Isochinolin ausgedehnt. Dieses reagiert im Gegensatz zum Chinolin[1]) leicht mit dem 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol. Es bildet sich das 1,3-Dinitro-4-isochinoliniumchlorid VIII.

VIII. 

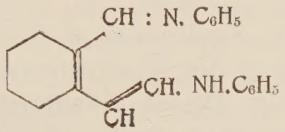
Wenn die Umsetzungen mit Alkali und Aminen mit diesem Ammoniumsalz genau so verliefen wie in der Pyridinreihe, so müßten Spaltungsprodukte entstehen, die sich von einem Aldehydalkohol (IX) ableiteten, der als Benzolderivat des oben erwähnten Aldehydalkohols $C_5H_6O_2$ (IV) erscheint.

---

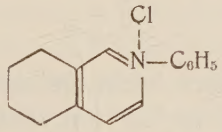
1) Mit Chinolin hat weder das 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol noch das 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol in Reaktion gebracht werden können. Die ätherischen Lösungen standen mit molekularen Mengen Chinolin 1 Jahr, ohne daß die geringste Abscheidung eintrat. Auch durch wochenlanges Erhitzen von Dinitrochlorbenzol und Chinolin in verschiedenen Lösungsmitteln auf dem Wasserbade ließ sich keine Reaktion erzielen.

IX. 

Die Möglichkeit, diesen Aldehydalkohol in freier Form zu fassen, schien hier besonders groß zu sein. Indessen erfüllte sich die gehegte Hoffnung nicht. Der Aldehydalkohol IX wurde nicht gefaßt, ebenso wenig gelang es, die Einwirkung von Anilin auf der ersten Stufe festzuhalten und ein dem salzsauren Dianilid II entsprechendes Dianilid (X) zu erhalten.

X. 

Beim Erwärmen des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids mit Anilin resp. mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung geht die Reaktion vielmehr gleich weiter bis zur Bildung des Phenyl- resp. des p.Tolylisochinoliniumchlorids. Nebenher entsteht Dinitroanilin. Die Bildung des Phenylisochinoliniumchlorids (XI) aus

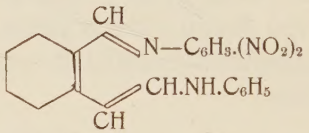
XI. 

dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und Anilin verläuft, ganz entsprechend der Bildung des Phenylpyridiniumchlorids (VII) aus dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Anilin, nach der Gleichung:

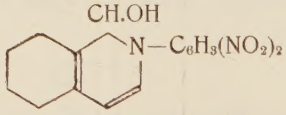
$$(NO_2)_2\,C_6H_5.NC_9H_7\,Cl + NH_2.C_6H_5 = (NO_2)_2\,C_6H_5\,NH_2 + C_6H_5\,NC_9H_7\,Cl$$

Ein Zwischenprodukt X, das dem Dianilid II entspräche, hat bis jetzt, wie schon erwähnt, nicht beobachtet werden können, scheint auch nicht zu entstehen.

Läßt man Anilin in der Kälte auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid einwirken, so entsteht genau wie bei der Einwirkung von Alkali, die gleich besprochen werden soll, die Pseudobase und diese gibt dann das Phenylisochinoliniumchlorid. Möglich wäre aber immerhin, daß sich dabei als Zwischenprodukt ein Körper ähnlich der Methylaminverbindung in der Pyridinreihe (VI) bildet von der Formel XII.

XII. 

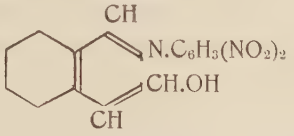
Alkalien, Soda und Ammoniak geben in der wässrigen Lösung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids eine rote Fällung. Dieses Alkaliprodukt, das am reinsten mit Ammoniak erhalten wurde, ist dadurch interessant, daß es im Gegensatz zu dem in der Pyridinreihe in 2 Formen auftritt. Die ursprüngliche, durch Ammoniak hervorgerufene Fällung ist hellrot, in ihr liegt wahrscheinlich die Pseudobase mit geschlossenem Isochinolinring XIII vor, denn sie bildet mit Säuren

XIII. 

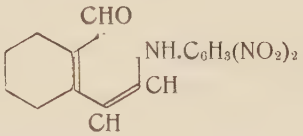
selbst mit Essigsäure leicht die Isochinoliniumsalze zurück. Sehr merkwürdig ist es nun, daß diese hellrote Pseudobase durch längeres Erwärmen mit Wasser oder durch Erhitzen mit Aceton in einen Körper von der gleichen Zusammensetzung übergeht, der von rotvioletter Farbe ist, einen höheren Schmelzpunkt zeigt als die Pseudobase und sich aus Eisessig umkristallisieren läßt. Auch stärkere Säuren wie Essigsäure verwandeln diesen Körper nur langsam in Dinitrophenylisochinoliniumsalze zurück. Daher ist die Annahme berechtigt, daß in dieser zweiten Form des Alkaliproduktes der Isochinolinring aufgespalten

ist, daß der Körper also dem Alkaliprodukt der Pyridinreihe V entspricht und daher eine der beiden Formeln XIVa resp. b besitzt.

XIV.



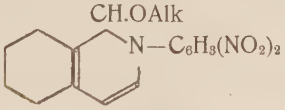
a.



b.

Während diese zweite Form in Alkoholen schwer löslich ist und nicht mit Alkoholen reagiert, löst sich die erste Form, die hellrote Pseudobase leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, aber nicht ohne Veränderung, sondern unter Bildung von gut charakterisierten Aethern. Diese Aether entstehen auch, wenn die alkoholische Lösung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids mit methyl- resp. aethylalkoholischem Ammoniak gefällt wird. Die Aether der verschiedenen Alkohole unterscheiden sich scharf durch ihre Schmelzpunkte, ihnen gebührt die Konstitution XV.

XV.

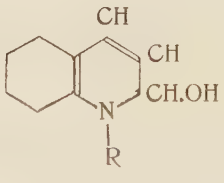


Aehnliche Aether sind schon früher beobachtet worden. Ebenso wie das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid geben auch die Halogenalkyle des Chinolins und ähnlicher Cyklaminbasen mit Alkalien oder feuchtem Silberoxyd Niederschläge, über die zahlreiche Angaben verschiedener Autoren vorliegen. Uebereinstimmend heben die betreffenden Forscher die Leichtigkeit hervor, mit welcher diese Alkaliprodukte mit Alkoholen unter Bildung von Aethern reagieren. Dagegen gehen die Ansichten der verschiedenen Chemiker über die Konstitution der Alkaliprodukte wesentlich auseinander. Während die einen wie Decker[1]) und Hantzsch[2]) für die Auffassung der Körper

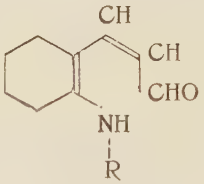
1) J. pr. 45, 161 (1892).
2) B. 32, 3109 (1899).

als sogenannte Pseudobasen mit geschlossenem Stickstoffring eintreten (XVIa), nehmen andere wie Roser[1]) und Reissert[2]) an, daß der Stickstoffring aufgespalten ist und die Körper die Konstitution der Aldehydaminbase (XVIb) haben.

XVI.



a.



b.

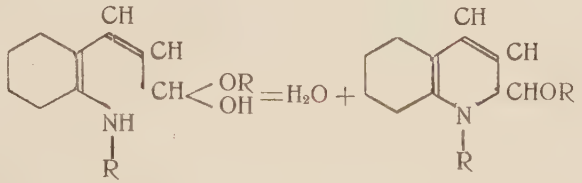
Gadamer[3]), der die Frage gleichfalls eingehend behandelt hat, kommt zu dem Schluß, daß es sich bei den Pseudoammoniumbasen um eine eigenartige Tautomerie handelt, die 3 Isomere ermöglicht (Ammoniumbase, Karbinolform, Aldehydaminform), daß aber bisweilen ein Isomeres wegen zu geringer Beständigkeit keine Derivate liefert. Einen ganz ähnlichen Standpunkt nimmt auch W. König[4]) ein, der speziell in der Pyridinreihe eingehende Untersuchungen angestellt hat. Speziell das Zincke'sche Alkaliprodukt der Monopyridinreihe V, für das Zincke zunächst 3 Formeln angegeben hatte, hält er, wie er eingehend diskutiert, für einen Aldehyd (Formel Vc) eine Auffassung, die sich mit der Zinckes deckt.

A. Kaufmann[5]), der die Diskussion neuerdings wieder aufgenommen hat, neigt der Ansicht zu, daß primär durch Alkali die Karbinolform (XVIa) entsteht, die sich allmählich in das isomere Aldehydamin (XVIb) umlagert. Bisher war es aber nie gelungen, beide Formen nebeneinander zu fassen, sondern es war immer nur eine Form

1) A. 272, 221 (1893); A. 282, 363 (1894).
2) B. 38, 3415 (1905).
3) Ar. 243, 12 (1905). Ar. 246, 89 (1908).
4) Habilitationschrift. Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe, Würzburg 1907; ferner J. pr. 83, 408 (1911).
5) B. 44, 680 (1911).

erhalten worden, die je nach ihren Reaktionen als Karbinolform oder Aldehydaminform aufgefaßt wurde. In den von mir dargestellten Körpern XIII und XIV sind zum ersten Male beide Isomere nebeneinander isoliert.

Die Aetherbildung fassen Roser, Gadamer, König und Kaufmann als Reaktion der Aldehydform auf. Ihrer Ansicht nach bildet sich aus der Aldehydform mit Alkoholen ein unbeständiges, noch offenes Alkoholadditionsprodukt, (XVII.)

XVII. 

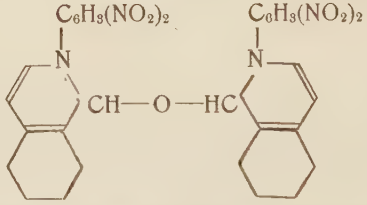
das unter Wasserabspaltung und Ringschluß in den Aether übergeht. Interessant ist, daß W. König[1]) ein solches Alkoholat gefaßt hat, einen Körper, der also ein Molekül Wasser mehr enthält als die daraus entstehenden Aether.

Nach dieser Annahme müßte nun gerade die rotviolette Form des Alkaliprodukts (XIV) als Aldehyd besonders leicht mit Alkoholen unter Aetherbildung reagieren, was aber nicht der Fall ist[2]). Weiter ist auffallend, daß der rotviolette Körper (XIV) mit Aldehydreagenzien wie Phenylhydrazin nicht in Reaktion gebracht werden konnte, während die primäre als Pseudobase betrachtete Form XIII leicht mit Phenylhydrazin reagiert. Dieser Umstand führte zur Erwägung, ob nicht vielleicht die Formeln der beiden

1) J. pr. 83, 417 (1911).

2) Auch das Alkaliprodukt der Monopyridiniumreihe (V) für welches gleichfalls die aufgespaltene Aldehydaminformel angenommen wird, reagiert nicht mit Alkoholen unter Bildung von Aethern. Schon früher ist festgestellt worden (Spiegel B 34, 3021. Zincke A 333, 305), daß durch längeres andauerndes Kochen des roten Alkaliproduktes mit Aethylalkohol lediglich eine Spaltung bewirkt wird und zwar in den Aethylaether des Dinitrophenol und in Pyridin. Auch meine in der gleichen Richtung unternommenen Versuche führten nicht zu Aethern der entsprechenden hypothetischen Pseudobase.

Isomeren zu vertauschen wären, so daß der ersten hellroten Alkalifällung die aufgespaltene Aldehydformel (XIV) und dafür dem daraus sekundär entstehenden rotvioletten Körper die cyklische Karbinolformel (XIII) zuzuerteilen wäre. Hiermit ließen sich aber die übrigen Eigenschaften der beiden Isomeren speziell die leichte Rückbildung von Isochinoliniumsalzen bei Einwirkung von Säuren auf das primäre Produkt nicht vereinigen, so daß an der zuerst gegebenen Formulierung festgehalten werden muß. Die ja schließlich auch noch mögliche Annahme, daß in dem rotvioletten Körper ein Anhydrid XVIII vorliegt, wie solche besonders in der Chinolinreihe[1]) häufig beobachtet sind, ließe

XVIII. 

sich zwar mit den Reaktionen des Körpers gut vereinigen, wird aber durch die Analyse nicht bestätigt.

Ganz ebenso wie Alkali wirken in der Kälte auch organische Basen wie Methylamin und Anilin auf die wässrige Dinitrophenylisochinoliniumchloridlösung ein, indem sie die Pseudobase fällen. In alkoholischer Lösung treten aber mit Anilin noch eigenartige Nebenreaktionen auf. Neben der Pseudobase werden nämlich durch Anilin in der Kälte gelbe Körper gefällt und zwar in methylalkoholischer Lösung ein anderer wie in aethylalkoholischer Lösung. Wie im experimentellen Teil näher erörtert ist, kommt diesen gelben Körpern wahrscheinlich die Zusammensetzung Pseudobase + Anilin + Methylalkohol resp. + Aethylalkohol zu. Jedenfalls müssen sie, da sie mit Alkohol und Salzsäure leicht in Dinitranilin und Phenylisochinoliniumchlorid gespalten werden, neben

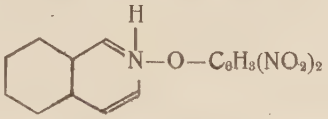
1) B 32, 3117 (1899), B 15, 186 (1882)

dem Dinitrophenylrest auch noch einen Anilinrest am Isochinolinkomplex enthalten.

Gegen Natriumnitrit in wässriger Lösung verhält sich das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ähnlich wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Es tritt auch hier hydrolytische Spaltung ein nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,NC_9H_7\,Cl + H_2O =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,OH + NC_9H_7 + H\,Cl$$

Allerdings ist Erwärmen nötig. Man erhält nicht Dinitrophenol und Isochinolin getrennt, sondern das Isochinolinsalz des Dinitrophenol (XIX)

XIX. 

Sehr merkwürdig ist, daß auch Schwefelwasserstoff auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid einwirkt und zwar in ganz ähnlicher Weise wie Wasser, indem er eine Spaltung in Dinitrothiophenol und Isochinolin hervorruft nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,NC_9H_7\,Cl + H_2S =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,SH + NC_9H_7 + H\,Cl$$

Als Endprodukt wurde, da das Thiophenol sich leicht oxydiert, das Tetranitrodiphenyldisulfid (XX) erhalten.

XX. $(NO_2)_2.\,C_6H_3.\,S - S.C_6H_3\,(NO_2)_2$

Zum Vergleich sind dann auch Versuche über das Verhalten des Dinitrophenylpyridiniumchlorids gegen Schwefelwasserstoff angestellt worden. Hier verläuft die Reaktion anders, indem sich, besonders wenn die wässrige Lösung des Pyridiniumsalzes nicht zu verdünnt ist, das Tetranitrodiphenylsulfid bildete nach der Gleichung:

$$2\,(NO_2)_2\,C_6H_3\,NC_5H_5\,Cl + H_2S =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3.\,S.\,C_6H_3\,(NO_2)_2 + 2\,NC_5H_5 + 2\,H\,Cl$$

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion in 2 Phasen verläuft. Primär wird auch hier wie in der Isochinolin-

reihe das Thiophenol entstehen. Dieses setzt sich dann gleich, besonders in konzentrierter Lösung, mit einem Molekül noch unangegriffenen Dinitrophenylpyridiniumchlorid um nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2\,C_6H_3.\,SH + C_6H_3\,(NO_2)_2\,NC_5H_5\,Cl =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3.\,S.\,C_6H_3\,(NO_2)_2 + NC_5H_5 + HCl$$

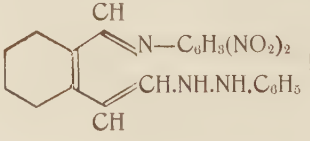
Für diesen Reaktionsverlauf spricht, daß, wenn in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wird, neben dem Sulfid noch in geringer Menge ein alkalilöslicher Körper gefaßt wurde, der nichts anderes sein kann als Dinitrothiophenol.

Besonderes Interesse gewähren die Einwirkungsprodukte von Hydrazinen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid. Es entstehen wie in der Pyridinreihe[1]) Hydrazide, von denen das Phenylhydrazid, das p.Tolylhydrazid und das as. Methylphenylhydrazid dargestellt wurden, Körper von schwarzer Farbe, die zum Teil in schönen glänzenden Krystallen erhalten wurden. Empirisch verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

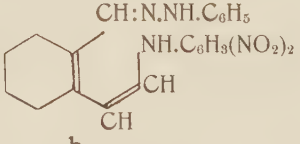
$$(NO_2)_2\,C_6\,H_3\,NC_9H_7\,Cl + N_2H_3\,C_6H_5 =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,N\,C_9H_7\,N_2H_2\,C_6H_5 + HCl.$$

Von einem einfachen Austausch von Chlor gegen den Phenylhydrazinrest ohne Aenderung der Bindungsverhältnisse kann keine Rede sein. Es muß vielmehr eine Aufspaltung des Isochinolinringes angenommen werden, wodurch die Möglichkeit von 2 Verbindungen, denen die Konstitutionen XXI a und b zukämen, gegeben ist.

XXI.



a.



b.

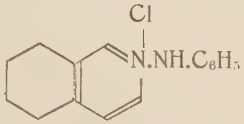
Diese Hydrazide sind interessant durch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Wird z. B. das Phenylhydrazid mit alkoholischer Salzsäure erwärmt, so tritt Lösung ein. Wasser scheidet aus der Lösung 1,3-Dinitro-4-anilin ab,

1) A 333, 326 (1904).

während sich aus dem Filtrat durch Eindampfen eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{13}N_2Cl$ isolieren läßt, die Spaltung ist vorgegangen nach der Gleichung

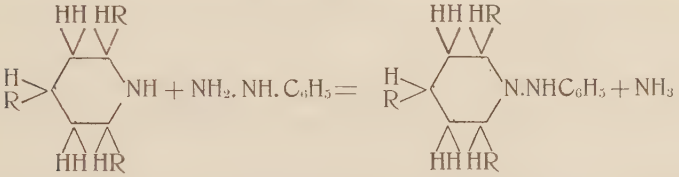
$$(NO_2)_2\,C_6H_3\,N\,C_9H_7\,N_2H_2\,C_6H_5 + HCl = (NO_2)_2\,C_6H_3\,NH_2 + C_{15}H_{13}N_2Cl$$

Die Verbindung $C_{15}H_{13}N_2Cl$ ist ein Ammoniumsalz und wird durch Formel XXII

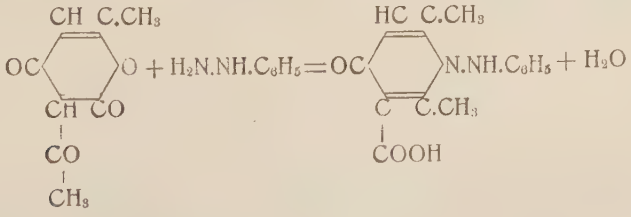
XXII. 

auszudrücken sein. Eine andere Form ist kaum möglich. Der Körper XXII wäre ein Anilinoisochinoliniumchlorid.

Eine ähnliche Anilinoverbindung, das Na Salz des N Anilinotrischwefligsäureesters des α γ ϕ Trioxypiperidins erhielt Schenkel[1]) aus dem Natriumsalz des Trischwefligsäureesters des α γ ϕ Trioxypiperidins und Phenylhydrazin

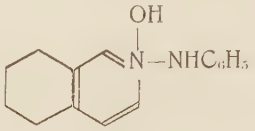


Ferner sei noch auf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure[2]) hingewiesen, bei welcher sich unter ähnlicher Umlagerung wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dehydracetsäure[3]) wahrscheinlich die Anilino utidoncarbonsäure bildet.

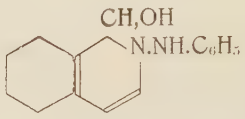


1) B 43, 2597 (1910).
2) A 257, 272, Anm. (1890).
3) A 257, 264 (1890).

Das Anilinoisochinoliniumchlorid zeigt gegen Alkalien ein eigenartiges Verhalten. Es entsteht ein rotbrauner, amorpher Körper, der mit Säuren wieder das Anilinoisochinoliniumsalz zurückbildet. Die Verbindung hat sich nicht rein erhalten lassen. Eine Ammoniumbase (XXIII) kann sie ihrem Verhalten nach nicht sein, eine Pseudobase (XXIV)

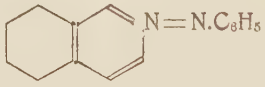


XXIII.



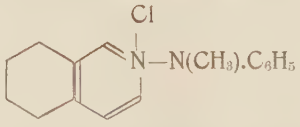
XXIV.

dürfte in dieser Reihe nicht gefärbt sein. Die tiefrote Farbe ist meiner Ansicht nach so zu erklären, daß das Alkali, das den einen Teil des Anilinoisochinoliniumsalzes in die farblose Pseudobase übergeführt hat, aus dem anderen Teil unter Abspaltung von Salzsäure einen Azokörper (XXV) gebildet hat,

XXV. 

der aber leicht durch verdünnte Salzsäure wieder in das Anilinoisochinoliniumchlorid zurückverwandelt wird.

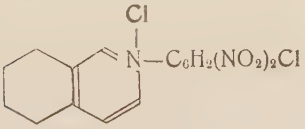
Es liegt also voraussichtlich in der Alkalifällung ein Gemisch der Körper XXIV und XXV vor. Ist diese Annahme richtig, dann dürfte das Methylanilinoisochinoliniumchlorid (XXVI) mit Alkali keine rotbraune Fällung

XXVI. 

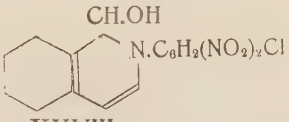
geben, da hier keine Abspaltung von Salzsäure möglich ist. Ich habe daher auch diese Verbindung dargestellt. Sie entsteht aus dem dem Phenylhydrazid (XXI) analogen Methylphenylhydrazid durch Spaltung mit alkoholischer

Salzsäure. Die wässrige Lösung des Methylanilinoisochinoliniumchlorids wird nun in der Tat durch Alkali nicht rot, sondern weiß gefällt. Leider konnte auch diese Fällung ihrer schlechten Eigenschaften wegen nicht zur Analyse rein erhalten werden.

Im Anschluß an die vorstehenden Versuche habe ich auch die Einwirkung von Isochinolin auf 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol untersucht und zwar auch in aetherischer Lösung. Dadurch, daß sowohl 1 wie 2 Moleküle Isochinolin in den Dinitrodichlorbenzolkern eintreten, entstehen zwei verschiedene Verbindungen. Das durch Eintritt von einem Molekül Isochinolin entstehende 1.3-Dinitro-6-chlorphenyl-4-isochinoliniumchlorid (XXVII) kommt aber garnicht zur Erscheinung, man erhält es nur in Form seiner Pseudobase (XXVIII), aus welcher es mit Hülfe von Salzsäure dargestellt werden kann.

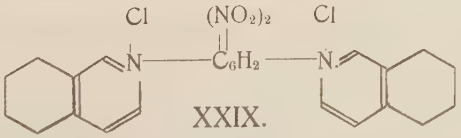


XXVII.



XXVIII.

Seiner großen Löslichkeit wegen ist das Monoisochinoliniumchlorid allerdings schwer rein zu erhalten. Leichter zugänglich ist das Nitrat. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim 1.3-Dinitrophenyl-4.6-diisochinoliniumchlorid (XXIX), das durch Eintritt von 2 Molekülen Isochinolin in den Dinitrodichlorbenzolkern entsteht.

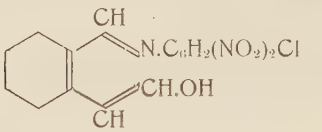


XXIX.

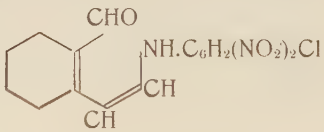
Es ist gleichfalls sehr leicht löslich und konnte daher nicht analysenrein erhalten werden, dagegen ist das entsprechende Nitrat leicht rein in schönen Krystallen erhalten worden.

Wie zu erwarten war, schließt sich das gechlorte Isochinoliniumchlorid (XXVII) in seinem Verhalten ganz eng an das chlorfreie Dinitrophenylmonoisochinoliniumchlorid (VIII) an. Auch hier entstehen mit Alkali 2 Verbindungen. Aus der hellroten Pseudobase (XXVIII), die mit Alkoholen schön krystallisierende Aether bildet und durch Säuren leicht wieder in Isochinoliniumsalze zurückverwandelt wird, wird durch Erwärmen mit Wasser eine zweite dunklere Verbindung erhalten, die sich durch Säuren nur ganz allmählig in ein Isochinoliniumsalz verwandeln läßt und daher aus Eissessig umkrystallisiert werden kann. Ihr muß, entsprechend der Verbindung XIV, die Konstitution XXXa resp. b zukommen,

XXX.



a.



b.

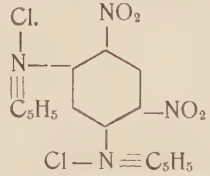
in der der Isochinolinring aufgespalten ist.

Auch die Spaltung des 1.3-Dinitro-6-chlorphenyl-4-isochinoliniumchlorids resp. seiner Pseudobase mit Anilin, sowie die Spaltung der entsprechenden Phenylhydrazinverbindung führt zu dem Phenylisochinoliniumchlorid (XI) resp. zu dem Anilinoisochinoliniumchlorid (XXII). Daneben entsteht 6-Chlor-1.3-dinitro-4-anilin resp. daraus in sekundärer Reaktion sich ergebende Produkte.

Auch hier konnten die den Pyridinfarbstoffen (II resp. III) entsprechenden Dianilide nicht erhalten werden.

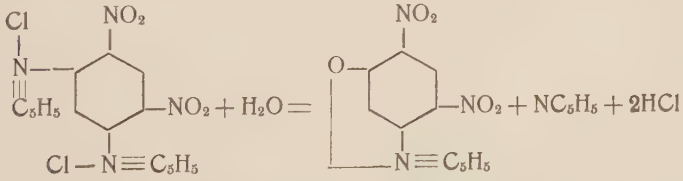
Wie schon erwähnt wurde, führt die Einwirkung von Isochinolin auf 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol in aetherischer Lösung noch zu einer zweiten Verbindung dadurch, daß zwei Moleküle Isochinolin in den Dinitrodichlorbenzolkern eintreten, nämlich zum 1.3-Dinitro-4.6-diisochinoliniumchlorid (XXIX). Die ent-

sprechende Dipyridinverbindung, das 1.3-Dinitro-4.6-dipyridiniumchlorid (XXXI), ist

XXXI. 

bereits von Reitzenstein und Rothschild[1]), wenn auch nicht eingehend, untersucht worden. Die Untersuchung der Diisochinoliniumverbindung führte zu Resultaten, die zum Teil mit den von Reitzenstein und Rothschild in der Dipyridiniumreihe erhaltenen nicht in Einklang zu bringen waren. Dies veranlaßte mich dazu, die Reitzenstein'sche Arbeit nachzuarbeiten und führte zu wesentlichen Richtigstellungen und Erweiterungen der Reitzenstein'schen Untersuchungen. Diese von mir in der Dipyridiniumreihe erhaltenen Resultate mögen daher den in der Diisochinoliniumreihe erhaltenen vorangestellt werden.

Das Dipyridiniumchlorid enthält 2 Moleküle Krystallwasser, was Reitzenstein und Rothschild übersehen haben. Es erleidet infolgedessen leicht eine hydrolytische Spaltung, bei der unter Austritt von Wasser sich ein gelber, explosiver Körper von betainartiger Struktur (XXXII) bildet nach der Gleichung:

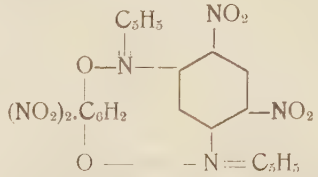


XXXII.

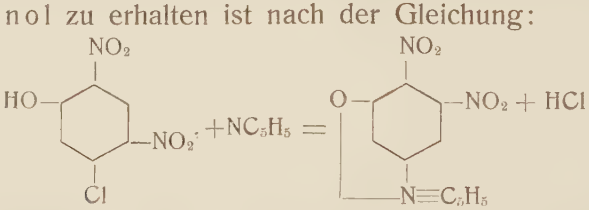
Dieser gelbe Körper bildet sich stets wenn Pyridin in der Wärme auf Dinitrodichlorbenzol einwirkt neben dem Dipyridiniumchlorid. Am reinsten wird er aus dem Dipyridiniumchlorid mit Natriumnitrit hergestellt.

1) J. pr. 73, 257 (1906).

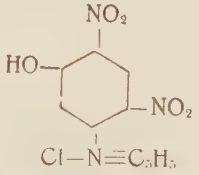
Reitzenstein und Rothschild fassen den fraglichen Körper als Dinitroresorcinsalz der Dipyridiniumbase auf und geben ihm die Struktur XXXIII,

XXXIII. 

obwohl sie selbst finden, daß er leicht löslich in verdünnten Säuren ist, während doch ein Körper von der Konstitution XXXIII durch Säuren glatt in das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid und Dinitroresorcin gespalten werden müßte. Beweisend für die Richtigkeit der von mir angegebenen Konstitution ist, daß der Körper leicht durch die Einwirkung von Pyridin auf 1.3-Dinitro-4-chlor-6-phenol zu erhalten ist nach der Gleichung:

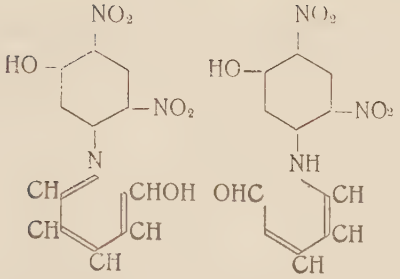


Das farblose, salzsaure Salz XXXIV des gelben Betains, das durch Wasser leicht

XXXIV. 

wieder in das gelbe Betain und freie Säure gespalten wird, ist ein Oxyderivat des Dinitrophenylmonopyridiniumchlorids (I). Alkali spaltet den Pyridinring des salzsauren Salzes (XXXIV) ebenso auf wie den des Dinitrophenylpyridiniumchlorids (I) unter Bildung eines roten Körpers XXXVa resp. b, eines Analogen des Alkaliproduktes des Monopyridiniumsalzes, dessen Konstitution durch die Formeln Va-c wiedergegeben ist.

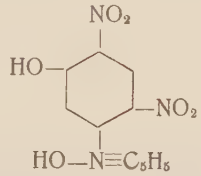
XXXV.



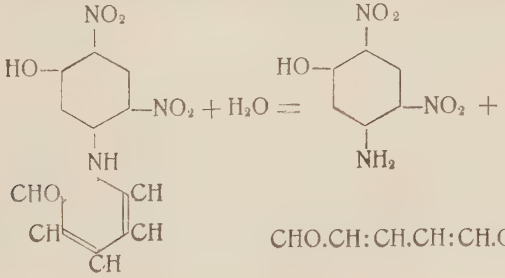
a. b.

Reitzenstein und Rothschild haben diesen roten Körper auch dargestellt, indem sie das gelbe Betain mit Salzsäure aufkochten und dann Alkali zufügten. Sie hielten den Körper für eine Ammoniumbase von der Konstitution XXXVI und gaben an,

XXXVI.



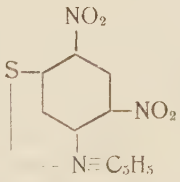
daß er aus dem gelben Körper, der ihrer Ansicht nach die Konstitution XXXIII hat, unter Abspaltung von Dinitroresorcin und Pyridin entsteht. Dies entspricht aber nicht den Tatsachen, es entsteht weder Dinitroresorcin noch Pyridin. Für die Auffassung des roten Alkaliproduktes als Analogen des Körpers V spricht, daß er durch wässrige Salzsäure einer analogen Spaltung in den als salzsaures Dianilid faßbaren Aldehydalkohol (IV) und 1.3-Dinitro-4-amino-6-phenol unterliegt nach der Gleichung:



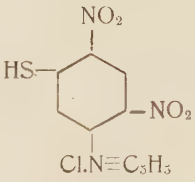
CHO.CH:CH.CH:CH.OH.

Meine weiteren Untersuchungen in der Dipyridiniumreihe erstrecken sich mit Ausnahme der Einwirkung von Anilin auf Gebiete, die Reitzenstein und Rothschild noch nicht untersucht haben.

Schwefelwasserstoff wirkt auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid ganz ähnlich ein wie Wasser. Es entsteht unter Pyridinaustritt ein roter Körper (XXXVII), der ganz dem gelben Betain gleicht, nur daß ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Seine



XXXVII.



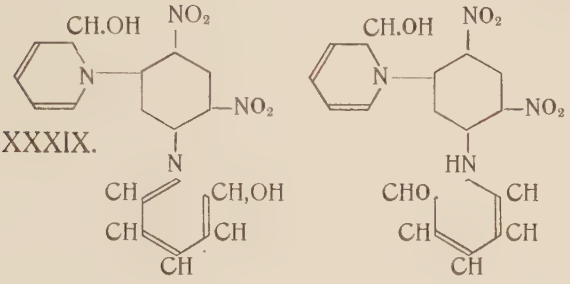
XXXVIII.

farblosen Salze enthalten die SH Gruppe, das Chlorid hat beispielsweise die Konstitution XXXVIII, sie werden leicht durch Wasser wieder in das rote schwefelhaltige Betain und freie Säure gespalten.

Bei der Einwirkung von Alkalien, besser von Ammoniak auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid entsteht eine schwarzgrüne Verbindung, die der Formel $C_6H_2\ (NO_2)_2\ (NC_5H_5OH)_2$ entspricht. Die beiden Chloratome sind durch Hydroxyl ersetzt worden. Ein Diammoniumhydroxyd liegt aber nicht vor, ebenso wenig wie eine doppelte Pseudobase, da mit Salzsäure in der Hauptsache nicht wieder das Dipyridiniumchlorid sich zurückbildet sondern ein rotes Salz von der Formel $(NO_2)_2\ C_6H_2\ (NC_5H_5\ OH)\ (NC_5H_5\ Cl)$. Dieses Verhalten spricht dafür, daß in der schwarzgrünen Verbindung noch ein Pyridinring intakt geblieben ist, sich nicht geöffnet hat und also wohl in der Form der Pseudobase vorliegt, während der zweite Ring durch Alkali eine Spaltung erlitten hat in derselben Weise wie bei der gelben Ver-

bindung. Das schwarzgrüne Alkaliprodukt würde dann die Konstitution XXXIXa resp. b haben. Ihrem salzsauren Salz müßte gleicherweise die Konstitution XLa

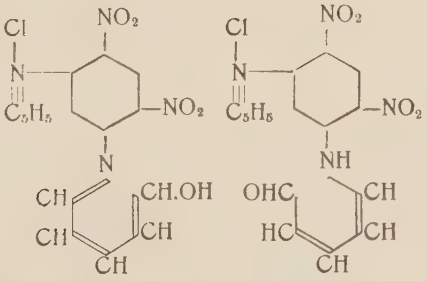
XXXIX.



a. b.

resp. b zukommen. Mit dieser Auffassung steht in gutem Einklang, daß die roten Salze mit wässriger Salzsäure eine Spaltung erleiden,

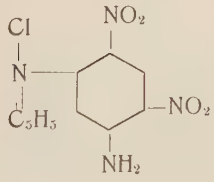
XL.



a. b.

die einerseits zum 1.3-Dinitro-4-aminophenyl-

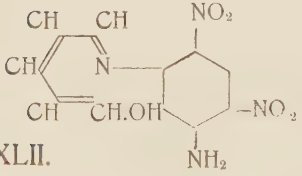
XLI.



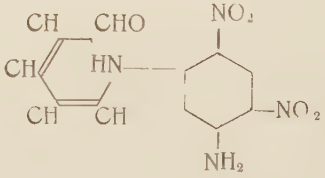
6-pyridiniumchlorid XLI andererseits zum hypothetischen Aldehydalkohol $C_5H_6O_2$ (IV) führt. Dagegen gelingt beim Erwärmen der schwarzgrünen Verbindung mit Eisessig-Salzsäure, wenn auch unvollkommen die Rückbildung des Dipyridiniumchlorids. Der schwarzgrüne Körper reagiert ebenso wie das Dipyridiniumchlorid mit Phenylhydrazin. Indem 2 Molekül Phenylhydrazin eintreten, bildet sich ein schwarzes Phenylhydrazid. Dagegen war die schwarzgrüne Verbindung mit Alkoholen nicht in Reaktion zu bringen. Aether konnten nicht gefaßt werden.

Das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid (XLI) ist ein Aminoderivat der aus Pyridin und Dinitrochlorbenzol entstehenden Verbindung (I), es entspricht dem Salz der gelben Verbindung (XXXIV), an Stelle von Hydroxyl enthält es die Aminogruppe. Es verhält sich gegen Alkali auch ganz ähnlich wie diese homologen Verbindungen. In der wässrigen Lösung fällt durch Alkali ein roter Körper, der als Aminoderivat des Körpers V aufzufassen ist und die Konstitution XLII a resp. b haben muß.

XLII.



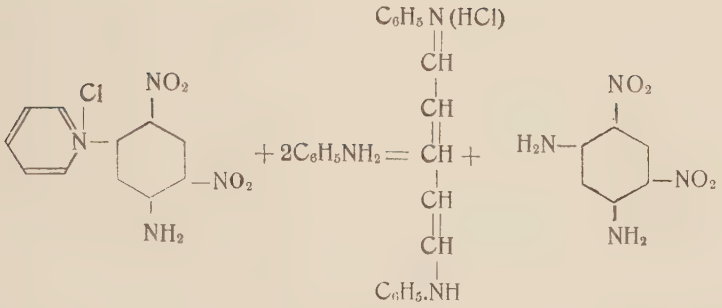
a.



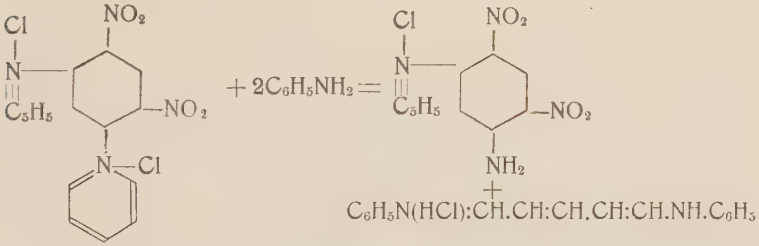
b.

Eine Spaltung dieser Verbindung, die zum Dinitrophenylendiamin und zum Aldehydalkohol (IV) führen müßte, begegnet Schwierigkeiten.

Das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid reagiert auch mit Anilin. Hierbei entsteht normalerweise das salzsaure Dianilid (II) neben Dinitrophenylendiamin nach der Gleichung:



Auch bei der direkten Einwirkung von Anilin auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid erhält man neben dem salzsauren Dianilid (II) das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid (XLI). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung[1]):



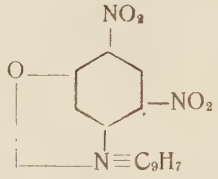
Dauert die Einwirkung von Anilin auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid in der Wärme längere Zeit an, so entsteht hier ebenso wie in der Monopyridiniumreihe das Phenylpyridiniumchlorid (VII) neben Dinitrophenylendiamin.

Aliphatische Amine z. B. Methylamin wirken auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid nicht anders als Alkali.

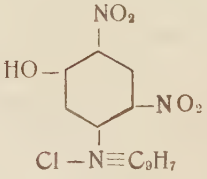
Als letztes wäre jetzt das schon erwähnte 1.3-Dinitrophenyl-4.6-diisochinoliniumchlorid zu besprechen (XXIX); es entsteht neben der chlorhaltigen

1) Reitzenstein und Rothschild geben diese Gleichung gleichfalls, sie konnten aber das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid nicht fassen. J. pr. 73, 263 (1906).

Pseudobase der Monoisochinoliniumreihe (XXVIII) bei der Einwirkung von Isochinolin auf das 1:3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol in aetherischer Lösung in der Kälte. In mancher Hinsicht verhält es sich ganz wie das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (XXXI), speziell was die hydrolytische Spaltung und die Einwirkung von Schwefelwasserstoff anbelangt. Durch hydrolytische Spaltung bei Gegenwart von Natriumnitrit entsteht aus dem Diisochinoliniumchlorid ein gelbes Betain von der Konstitution XLIII,

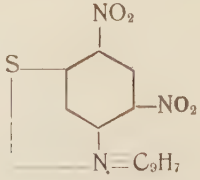


XLIII.

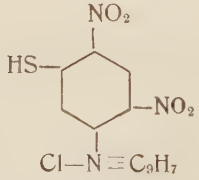


XLIV.

das ganz dem gelben Betain der Dipyridiniumreihe (XXXII) entspricht, indem es wie dieses mit Säuren gut charakterisierte farblose Salze liefert. Dem salzsauren Salze käme z. B. die Konstitution XLIV zu. Diese farblosen Salze werden ebenso, wie die der Pyridinreihe (XXXIV) durch Wasser wieder in das gelbe Betain und freie Säure zersetzt. Ganz analog wirkt Schwefelwasserstoff auf die wässrige Lösung des Diisochinoliniumchlorids ein, er fällt einen roten Körper von der Konstitution XLV aus, der allerdings nicht ganz rein erhalten wurde, der aber seiner



XLV.



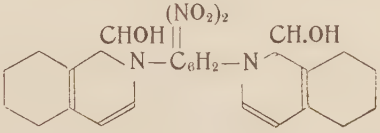
XLVI.

vollkommenen Analogie mit dem Pyridinderivat (XXXVII) halber, keine andere Konstitution haben kann. Seine Salze sind farblos, dem salzsauren Salz kommt die Kon-

stitution XLVI zu. Durch Wasser wird es sehr leicht gespalten in das rote schwefelhaltige Betain und freie Säure.

In anderer Hinsicht haben die Reaktionen des Diisochinoliniumchlorids wieder große Aehnlichkeit mit denen des Monoisochinoliniumchlorids. So findet die Aufspaltung des Isochinolinringes in der Doppelreihe ebenso schwer statt wie in der einfachen Reihe, so daß Gegenstücke zu dem in der Dipyridinreihe erhaltenen Oxyderivat XXXV und zu den Aminoderivaten XLI und XLII hier nicht erhalten wurden. Ebensowenig gelang es den schon in der Monoisochinoliniumreihe vergeblich gesuchten Aldehydalkohol (IX) in der Doppelreihe zu fassen.

In der wässrigen Lösung des Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid ruft Alkali resp. Ammoniak eine hellrote Fällung hervor. Das Alkaliprodukt muß die Konstitution einer zweifachen Pseudobase XLVII haben, da es mit



XLVII.

Säuren glatt wieder das farblose Diisochinoliniumsalz zurückbildet, im Gegensatz zum schwarzgrünen Alkaliprodukt der Dipyridiniumreihe XXXIXa resp. b, in dem eine einfache Pseudobase gesehen wird, während der andere Pyridinring als aufgespalten anzunehmen ist, da der Körper mit Säuren nicht wieder das Dipyridiniumsalz zurückbildet sondern rote Salze von der Konstitution XLa resp. b.

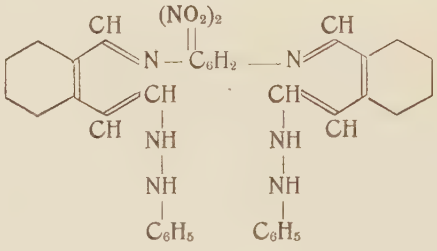
Die Pseudobase bildet ebenso wie die der Monoisochinoliniumreihe mit Alkoholen schön kristallisierende Aether. Dagegen ließ sie sich nicht in eine zweite aufgespaltene Form, entsprechend den rotvioletten Körpern XIV und XXX, überführen.

Die Einwirkung von Anilin und von Phenylhydrazin erfolgt hier in gleicher Weise wie in den beiden Mono-

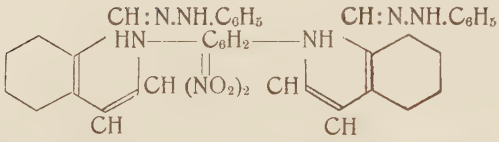
isochinoliniumreihen. Beim Erwärmen des Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorids mit Anilin in alkoholischer Lösung erhielt ich das erwartete Phenylisochinoliniumchlorid (XI).

Mit Phenylhydrazin wurde ein Phenylhydrazid erhalten, welches ebenso aufgefaßt werden muß, wie das in der einfachen Reihe entstandene (XXIa resp. b). Es kommt ihm daher eine der beiden folgenden Formeln zu (XLVIIIa resp. b).

XLVIIIa.



XLVIIIb.

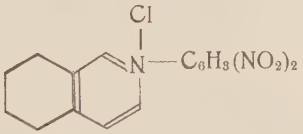


Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure gab dieses Phenylhydrazid das Anilinoisochinoliniumchlorid (XXII).

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Isochinolin auf 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol. Reihe des 1,3-Dinitrophenyl-4-monoisochinoliniumchlorids.

1.3-Dinitrophenyl-4-isochinoliniumschlorid.



Die Einwirkung von Isochinolin auf 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol erfolgt viel weniger leicht als die von Pyridin. Es muß jedes Erwärmen vermieden und in Lösung gearbeitet werden. Als Lösungsmittel wurde sowohl Benzol wie auch Aether verwendet. Der letztere ist vorzuziehen, da er die Verbindung in reinerer Form liefert.

16 g Chlordinitrobenzol wurden in 150 ccm Aether gelöst und dazu 10 ccm Isochinolin zugegeben. Es erfolgt sofort Trübung und Farbumschlag von farblos in hellorange. Die Abscheidung von gelblichen Kristallen des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids beginnt bald, ist jedoch erst nach 2—3 Monaten beendet. Die Ausbeute beträgt ca. 20 g. Nach 10—14tägigem Stehen im verschlossenen Erlenmeyer kann abfiltriert und das Abgeschiedene verarbeitet werden. Es ist noch durch mitgerissenes Dinitrochlorbenzol verunreinigt. Zur Reinigung wurde zuerst in 3—4 Teilen absoluten Alkohol

gelöst und dann solange allmählich Aether zugesetzt, bis die durch den Aetherzusatz entstehende Trübung beim Umschütteln gerade eben bestehen blieb. Das hierbei sich ausscheidende Salz enthält aber immer noch Dinitrochlorbenzol. Daher wurde diese Reinigungsmethode aufgegeben und das Rohprodukt in kaltem Wasser gelöst, wobei das Dinitrochlorbenzol und andere Verunreinigungen zurückbleiben. Die wässerige Lösung des Isochinoliniumchlorids wurde nach dem Schütteln mit Tierkohle und Abfiltrieren vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz eingedampft und dann 1—2 Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Die dicke gelbliche Masse wird jetzt mit wenig Aceton angerieben, sie geht dabei in einen weißen flockigen Brei über, der mit Aether versetzt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen wird. So gereinigt bildet das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ein weißgelbliches Pulver, das jetzt in Wasser ohne Rückstand löslich ist. Aus Alkohol-Aether umkristallisiert bildet es dicke, von gekrümmten Flächen begrenzte Rhomben von noch etwas gelblicher Farbe. Das Salz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, es ist leicht löslich in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether, Benzol, Benzin, fast unlöslich in Aceton und Chloroform.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vakuum getrocknet.

I. 0.2834 g gaben 0.5636 g CO_2 und 0.0835 g H_2O (H[1])
II. 0.1384 g „ 0.2747 g CO_2 „ 0.0401 g H_2O
III. 0.1738 g „ 19.2 ccm N bei 17.5° und 750 mm (H[1])
IV. 0.2791 g „ 30.0 ccm N bei 16° „ 774 mm
V. 0.2257 g „ 0.0964 g AgCl (H[1])
VI. 0.1386 g „ 0.0588 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_3O_4Cl$		gefunden					
Mgw. = 331.56		I	II	III	IV	V	VI
C	54.27	54.24	54.13	—	—	—	—
H	3.04	3.30	3.24	—	—	—	—
N	12.70	—	—	12.81	12.93	—	—
Cl	10.69	—	—	—	—	10.56	10.49

1) Die hier und an noch zwei anderen Stellen mit H bezeichneten Analysen sind vor einigen Jahren von O. Hahn ausgeführt, der bereits damals einige Versuche in dieser Reihe angestellt hat.

Die Lösung, speziell die alkoholische Lösung, des Isochinoliniumchlorids ist von gelblicher Farbe. Es ist daher wohl anzunehmen, daß das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid zum geringen Teil in seine Komponenten Dinitrochlorbenzol und Isochinolin dissoziert ist. Zusatz von Salzsäure drängt die Dissoziation zurück und hellt die Farbe teilweise wieder auf.

Alkalien, kohlensaure Alkalien und Ammoniak rufen in der wässerigen Lösung des Isochinoliniumchlorids eine hellrote Fällung hervor, die sich in Säuren wieder unter Rückbildung von Isochinoliniumsalzen löst und der die Konstitution der Pseudobase zukommt.

Sowohl aliphatische wie aromatische primäre Amine wirken bei kurzer Einwirkung in der Kälte ebenso wie Alkali, indem sie die Pseudobase bilden. Beim längeren Erwärmen mit aromatischen primären Aminen bilden sich unter Abspaltung von Dinitranilin Arylisochinoliniumchloride.

Aromatische Hydrazine bilden in der Wärme mit dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid schwarze bis braunschwarze Hydrazide, die sich durch alkoholische Salzsäure in Dinitranilin und in ein Anilinoisochinoliniumchlorid resp. seine Homologen spalten lassen.

Bromwasser ruft in der wässerigen Lösung des Isochinoliniumchlorids eine hellgelbe Fällung hervor, die aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Ein Perbromid scheint nicht vorzuliegen, da sich kein Brom abspalten läßt.

Bichromat. In der wässerigen Lösung des Isochinoliniumchlorids bewirkte eine wässerige Kaliumbichromatlösung eine schöne, gelbe, kristallinische Fällung, die aber beim Stehen an der Luft dunkler wird. Das Bichromat ist verhältnismäßig leicht zersetzlich, es läßt sich nicht umkristallisieren, da beim Erhitzen mit Wasser bereits eine Zersetzung beginnt. Beim Erwärmen auf dem Platinblech zersetzt es sich sehr leicht unter Verpuffen.

Das Pikrat kann sowohl in wässeriger, wie in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Vorzuziehen ist die Fällung in alkoholischer Lösung durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung. Das Salz fällt in leuchtend gelben Flocken, die aus wenig Alkohol umkristallisiert werden konnten. Dicke, gelbe kugelige Aggregate, die bei ca. 80° zu einer dickflüssigen Masse zusammenkleben, ohne direkt zu schmelzen. Das Salz neigt dazu, sowohl beim Erwärmen mit Alkohol wie mit Wasser unter der Flüssigkeit zusammenzukleben, daher darf zum Umkristallisieren aus Alkohol nur sehr vorsichtig erwärmt werden.

Perjodid $(NO_2)_2C_6H_3(NC_9H_7)J_3$. Eine Lösung von Jod in Jodkalium ruft in der wässerigen Isochinoliniumchloridlösung einen bräunlichen kristallinischen Niederschlag hervor, der aus Methylalkohol, dem etwas Jod zugesetzt war, umkristallisiert wurde; feine, dunkelbraune Nädelchen.

Wurde zum Umkristallisieren jodfreier Methylalkohol genommen, so kristallisierte neben dem braunen Perjodid noch ein weniger Jod enthaltender, etwas schwerer löslicher Körper in schönen roten Nadeln aus.

Es wurde nur das addierte Jod des Perjodids bestimmt, indem in methylalkoholischer, jodkaliumhaltiger Lösung mit Thiosulfat titriert wurde bis zum Verschwinden der Jodfarbe.

0.1450 g verbrauchten 4.38 ccm 1/10 n Thiosulfatlösung

	berechnet	gefunden
J	37.51	38.18.

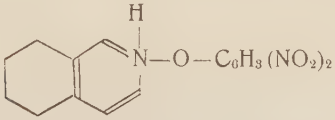
Mercuridoppelsalz. Eine wässerige Mercurichloridlösung fällt in der wässerigen Lösung des Isochinoliniumchlorid einen weißen, in kaltem Wasser schwer in heißem Wasser leichter löslichen Niederschlag. Es wurde versucht, aus heißem Wasser umzukristallisieren, ein vollkommen reines Doppelsalz von konstantem Schmelzpunkt wurde aber nicht erhalten, da beim Erwärmen mit Wasser unter gleichzeitiger Gelbfärbung bereits eine Zersetzung einsetzte.

Das Platindoppelsalz $[C_{15}H_{10}N_3O_4]_2PtCl_6$ fällt aus der alkoholischen Lösung des Isochinoliniumchlorids durch Platinchlorid in weißen Flocken, die beim Stehen gelbrötlich und kristallinisch werden. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Gereinigt wurde durch Auskochen mit Wasser. Das Salz schmilzt bei 222°.

0.2634 g gaben 0.0514 g Pt

berechnet für $C_{30}H_{20}N_6O_8PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 999.71	
Pt 19.49	19.51

Hydrolytische Spaltung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids.
Isochinolinsalz des Dinitrophenols.



Die hydrolytische Spaltung des Isochinoliniumchlorids tritt selbst bei Verwendung von Natriumnitrit erst in der Wärme ein nach der Gleichung

$$(NO_2)_2\ C_6H_3\ NC_9H_7\ Cl + H_2O = (NO_2)_2\ C_6H_3OH + NC_9H_7 + HCl$$

Dabei bilden sich aber nicht 1.3-Dinitro-4-phenol und Isochinolin getrennt, sondern das Isochinolinsalz des Dinitrophenols.

1 g Dinitrophenylisochinoliniumchlorid wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer 20prozentigen wässrigen Natriumnitritlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei tritt deutlicher Geruch nach Isochinolin auf und es scheidet sich ein zum Verharzen neigendes, dunkles Oel ab, von dem heiß abfiltriert wird. Aus dem Filtrat kristallisieren beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 127° schmelzen und das Isochinolinsalz des Dinitrophenols darstellen. Auch Alkohol löst das Salz leicht, aus der Lösung kristallisiert aber nichts wieder aus. Salzsäure zersetzt das Isochinolinsalz in Dinitro-

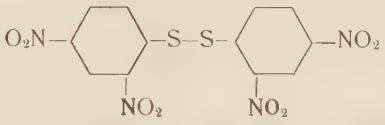
phenol und Isochinolin. Das Isochinolin geht beim Verrühren des gelben Salzes mit $^2/_1$ n Salzsäure als salzsaures Isochinolin in Lösung und kann durch den Geruch beim Alkalischmachen sowie durch Ueberführung in das hellgelbe Pikrat vom Schmelzpunkt 223° identifiziert werden. Das Dinitrophenol bleibt beim Verrühren des Isochinolinsalzes mit verdünnter Salzsäure zurück und gibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel heißem Wasser fast weiße Kristalle vom richtigen Schmelzpunkt 113°. Es gibt mit Isochinolin zusammen gebracht, wieder das gelbe Isochinolinsalz vom Schmelzpunkt 127°.

0.1678 g gaben 0,3523 g CO_2 und 0.0560 g H_2O.

berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$		gefunden
Mgw. = 313.11		
C	57.48	57.26
H	3.54	3.73

Einwirkung von Schwefelwasserwasserstoff auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Umwandlung in das Tetranitrodiphenyldisulfid.



In ganz ähnlicher Weise wie Wasser ruft auch Schwefelwasserstoff eine Spaltung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids und zwar in Dinitrothiophenol und Isochinolin hervor. Das entstehende Dinitrothiophenol oxydiert sich aber leicht zum Tetranitrodiphenyldisulfid, sodaß auf die Isolierung des Thiophenol verzichtet werden mußte. (Siehe auch allgemeinen Teil.)

Das Isochinoliniumchlorid wird in 100 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und verschlossen stehen gelassen. Hierbei tritt vollkommene Zersetzung in 1.3-Dinitro-4-thiophenol und Isochinolin ein. In weniger verdünnter Lösung ist die Zersetzung nicht vollständig, ein Teil des Isochinoliniumchlorids bleibt unverändert.

Das frei gewordene Isochinolin wird durch seinen starken Geruch beim Alkalischmachen erkannt. Das ausgefallene Thiophenol löst sich in $^2/_1$ n Natronlauge mit roter Farbe und wird durch verdünnte Salzsäure daraus wieder hellgelb gefällt. Als es mit Eisessig erwärmt wurde, trat plötzlich Umwandlung in das gelbe Disulfid ein. Diese Umwandlung findet auch schon von selbst an der Luft statt, so daß das primär entstandene Dinitrothiophenol nicht rein isoliert werden konnte. Das durch Oxydation des Thiophenols erhaltene Tetranitrodiphenyldisulfid erwies sich als vollkommen identisch mit einem direkt aus Chlordinitrobenzol und Schwefelnatrium NaS_2 in alkoholischer Lösung erhaltenem Tetranitrophenyldisulfid. Beide Körper zersetzen sich im Schmelzröhrchen etwas über 280° unter Explosion[1]).

Einwirkung von Alkalien auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Die Einwirkung von Alkali auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ist in der Einleitung ausführlich besprochen, sie führt zunächst zu der Pseudobase, welche dann durch Erhitzen mit Wasser oder durch

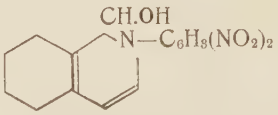
---

1) Zum Vergleich wurde auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitrophenylpyridiniumchlorid untersucht Hier verläuft die Reaktion, wie schon in der Einleitung erwähnt ist, insofern etwas anders, als als Endprodukt das Tetranitrodiphenylsulfid auftritt. Das Sulfid fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung des Pyridiniumchlorids aus und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt 192°. Die Uebereinstimmung mit auf anderem Wege aus Dinitrochlorbenzol und Schwefelwasserstoff in alkoholischem Ammoniak hergestellten Sulfid ist eine vollkommene. Das Sulfid bildet derbe flache Prismen resp. Nadeln von gelber Farbe.

Als die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in sehr verdünnter wässriger Lösung (1 Teil Isochinoliniumchlorid in 100 Teilen Wasser) vorgenommen wurde, bestand die Fällung nur zum Teil aus Sulfid, ein anderer kleiner Teil war in $^2/_1$ n Natronlauge löslich und wurde aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Es war also aller Wahrscheinlichkeit nach daneben entstandenes Dinitrothiophenol, das aber auch hier nicht rein erhalten werden konnte, sondern sich an der Luft zum Disulfid oxydierte.

Umlösen aus Aceton resp. Essigsäureanhydrid in die aufgespaltene rotviolette Form übergeht.

a. Hellrote Pseudobase.



1 Teil Isochinoliniumchlorid wurde in 50 Teilen Wasser gelöst und zu der Lösung tropfenweise verdünntes Ammoniak zugesetzt bis eben alkalische Reaktion eintrat. Es fiel ein orangeroter, amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen über Nacht zu einem mehr kristallinischen ziegelroten Pulver zusammensetzte. Soda wirkt ebenso wie Ammoniak. Wird dagegen Alkali zur Fällung benutzt, so ist der Niederschlag nicht so rein. Es wird abfiltriert und mit viel Wasser nachgewaschen.

Die Pseudobase bildet ein ziegelrotes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Aceton mit roter Farbe schon in der Kälte löst, ebenso in warmem Benzol löslich ist und aus der Benzollösung durch die doppelte Menge Benzin gefällt wird. Auch in warmem Chloroform löst sich die Pseudobase, die doppelte Menge Alkohol fällt daraus aber nicht mehr die Pseudobase selbst, sondern ihren später zu besprechenden Aethyläther.

Ein Umkristallisieren gelang nicht, daher wurde die Verbindung nur im Vakuum getrocknet und dann analysiert, der Schmelzpunkt dieses nicht weiter gereinigten Produktes ist kein scharfer. Die Analyse gibt trotzdem gut stimmende Resultate.

I. 0.2186 g gaben 0.4581 g CO_2 und 0.0739 g H_2O
II. 0.2193 g „ 27 ccm N bei 21° und 743.3 mm

berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$		gefunden	
Mgw. = 313.11		I	II
C	57.48	57.16	—
H	3.54	3.78	—
N	13.43	—	13.66

Säuren, auch Essigsäure lösen die Pseudobase fast farblos unter Rückbildung von Isochinoliniumsalzen. Beim Lösen

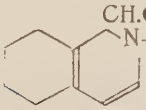
in verdünnten Säuren bleibt häufig eine geringe Menge eines roten Rückstandes, der sich auch beim Erwärmen nicht löst, also wohl die rotviolette, aufgespaltene Form ist. Eine Spaltung in Dinitranilin und den gesuchten Aldehydalkohol unter dem Einfluß von Säuren findet nicht statt, da ja sofort Rückbildung des Isochinoliniumchlorids eintritt.

Durch Erwärmen mit Wasser wird die Pseudobase in die aufgespaltene Form übergeführt, die jetzt mit Säuren nur noch schwer Isochinoliniumsalze zurückbildet. Dieselbe Umwandlung geschieht, wenn auch nicht so vollständig, durch Lösen in warmen Aceton resp. in Essigsäureanhydrid. Der aus diesen Lösungen auskristallisierende dunkelrote Körper ist nicht mehr die ursprüngliche Pseudobase, sondern die aufgespaltene, isomere Form des Alkaliproduktes.

Beim längeren Erwärmen der Pseudobase mit primären aromatischen Aminen tritt Spaltung ein in Dinitranilin und Arylisochinoliniumverbindungen. Phenylhydrazin und andere aromatische Hydrazine bilden mit der Pseudobase schwarz gefärbte Hydrazide.

Alkohole lösen die Pseudobase beim Erwärmen mit orangeroter Farbe aber nicht ohne Veränderung, sondern unter Bildung von Aethern.

Aether der Pseudobase.



Alk = Methyl resp.
Aethyl resp.
Isobutyl—

Aus der orangeroten, alkoholischen Lösung der Pseudobase kristallisieren beim Erkalten die entsprechenden Aether in schönen roten Kristallen. Es ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt. Die aus den verschiedenen Alkoholen erhaltenen Aether unterscheiden sich scharf von einander durch ihre Schmelzpunkte, sie lösen sich in verdünnten Säuren vollkommen

und ganz farblos unter Rückbildung von Isochinoliniumsalzen. Sie können ferner erhalten werden durch vorsichtiges Fällen der entsprechenden alkoholischen Lösung des Isochinoliniumchlorids mit dem zugehörigen alkoholischen Ammoniak. Auch lassen sich die einzelnen Aether durch Umlösen ineinander verwandeln.

Es wurden folgende Aether dargestellt:

Methylaether $C_{15}H_{10}N_3O_5CH_3$

tiefrote, glänzende, derbe Kristalle, die nach mehrmaligen Umkristallisieren bei 149° schmelzen. Vor dem Schmelzen findet Dunkelfärbung statt. Da die Pseudobase in Methylalkohol nur schwer löslich ist, wird der Methylaether besser nicht durch Umkristallisieren der Pseudobase aus Methylalkohol, sondern durch Fällen der methyl-alkoholischen Lösung des Isochinoliniumchlorids durch methylalkoholischen Ammoniak erhalten. Der Methylaether geht beim Erhitzen mit Aethylalkohol in Lösung. Aus der Lösung kristallisiert dann der Aethylaether aus.

0.2163 g gaben 0.4628 g CO_2 und 0.0726 g H_2O

	berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_5$	gefunden
Mgw =	327.13	
C	58.69	58.35
H	4.01	3.76

Aethylaether. $C_{15}H_{10}N_3O_5C_2H_5$ ziegelrote, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, sie wurden erhalten durch Lösen der Pseudobase in warmem Aethylalkohol, in dem sie löslicher ist als in Methylalkohol. Beim Erkalten kristallisierte dann der Aether aus. Er kann ferner erhalten werden, durch Fällen der alkoholischen Isochinoliniumchloridlösung mit alkoholischem Ammoniak oder durch Versetzen der Chloroformlösung der Pseudobase mit ca. der doppelten Menge Aethylalkohol. Hierbei schied er sich allmählich in schiefen, goldig glänzenden, hellroten Prismen resp. Tafeln vom Schmelzpunkt 135° aus.

Beim Kochen mit Methylalkohol geht der Aethylaether in Lösung, beim Erkalten kristallisiert dann der Methylaether aus.

I 0.1875 g gaben 0.4089 g CO_2 und 0.0778 g H_2O
II 0.2007 g „ 0.4433 g CO_2 „ 0.0827 g H_2O (H)
III 0.1674 g „ 0.3686 g CO_2 „ 0.0663 g H_2O (H)
IV 0.1628 g „ 17.9 ccm N bei 20° und 745,5 mm
V 0.1815 g „ 20.2 ccm N 17.7° „ 752 mm (H)

berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_5$		gefunden			
Mgw = 341.14	I	II	III	IV	V
C 59.80	59.48	60.24	60.05	—	—
H 4.43	4.64	4.62	4.32	—	—
N 12.32	—	—	—	12.29	12.93

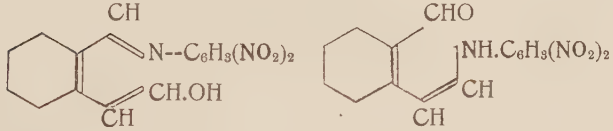
Isobutylaether $C_{15}H_{10}N_3O_5C_4H_9$.

Zur Darstellung wird die Pseudobase in 20 Teilen Isobutylalkohol gelöst, mit Tierkohle eben aufgekocht und abfiltriert. Schon in der Wärme beginnt die Abscheidung. Bei längerem Stehen setzt sich das zuerst abgeschiedene, feine, gelbrote Pulver zu ganz guten, derben, orangeroten Kristallen zusammen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Isobutylalkohol den Schmelzpunkt 122° zeigten.

0.2336 g gaben 0.5265 g CO_2 und 0.1058 g H_2O

berechnet für $C_{19}H_{19}N_3O_5$	gefunden
Mgw = 369.17	
C 61.76	61.47
H 5.19	5.07

b. Rotviolette, aufgespaltene Form.



Zur Umwandlung in die isomere aufgespaltene Form wird die Pseudobase einige Stunden in der 10-20 fachen Menge Wasser im siedenden Wasserbade erwärmt, dabei nimmt sie eine tiefrote Farbe an. Der so umgewandelte Körper löst sich jetzt in viel Eisessig mit roter Farbe und scheidet sich beim Erkalten in dunkelroten, violett schimmernden Kristallen vom Schmelzpunkt 151° aus. Zum Umkristallisieren darf nicht zu lange erhitzt werden, weil sonst doch teilweise schon Rückbildung des Isochinoliniumacetats eintritt. Auch sind, wenn zu lange erhitzt war, die sich ausscheidenden Kristalle dunkler und zeigen einen zu niedrigen Schmelzpunkt. An Stelle von Eisessig

kann auch Essigsäureanhydrid zum Umkristallisieren verwendet werden. Man braucht in diesem Falle nur wenig Lösungsmittel.

Derselbe Körper vom Schmelzpunkt 151° wurde ferner erhalten beim Lösen der Pseudobase in der 10fachen Menge Aceton und kurzes Erwärmen im Einschmelzrohr auf 100°. Beim Erkalten kristallisierte dann die schwerlösliche, rotviolette Form aus. Bei zu langem Erhitzen der Acetonlösung tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein; eine Abscheidung ist jetzt nicht mehr zu erhalten.

Schließlich kann auch die Pseudobase auf einem dritten Wege in das aufgespaltene Alkaliprodukt übergeführt werden, nämlich durch Lösen in wenig Essigsäureanhydrid. Die Umwandlung ist in diesem Fall nur eine teilweise, der größere Teil bleibt in Lösung und nur ein kleinerer Teil kristallisiert in leuchtend roten Nadeln aus, die beim Stehen in derbere, dunklere, violettschimmernde Kristalle übergehen.

Der rotviolette Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Benzin, in warmen Aceton löst er sich, aber viel schwerer als die Pseudobase, Aethylalkohol fällt aus der Acetonlösung wieder den ursprünglichen rotvioletten Körper. Auch in warmem Anilin löst er sich und wird durch Alkohol wieder aus der Lösung gefällt. Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in warmem Essigsäureanhydrid, sie kristallisiert beim Erkalten wieder in feinen, leuchtend roten Nadeln aus, die beim Stehen an der Luft in derbere, dunklere violettschimmernde Kristalle übergehen.

I 0.1714 g gaben 0.3644 g CO_2 und 0.0555 g H_2O
II 0.1884 g „ 0.3950 g CO_2 „ 0.0616 g H_2O
III 0.1716 g „ 20.6 cbm N bei 20.5° und 747,5 mm

	berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_5$	gefunden		
	Mgw. = 313.11	I	II	III
C	57.48	57.64	57.18	—
H	3.54	3.60	3.66	—
N	13.43	—	—	13.42

Die Resultate der Analyse sprechen also dafür, daß ein Isomeres der Pseudobase vorliegt, für ein Anhydrid $C_{30}H_{20}N_6O_9$ würden 59.19 % C, 3.31 % H, 13.82 % N sich ergeben müssen.

Charakteristisch für den Körper und ausschlaggebend für die Erörterung seiner Konstitution ist, daß ebenso wie Eisessig, so auch andere Säuren z. B. verdünnte Salzsäure nur langsam wieder Isochinoliniumsalze zurückbilden. Daher wurde, wie in der Einleitung näher erörtert ist, in der rotvioletten Verbindung der Isochinolinring als aufgespalten angenommen, wie dies durch die beiden obenstehenden Konstitutionsformeln zum Ausdruck gebracht ist. Es wurde gehofft, den Körper durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure ebenso wie das sehr ähnliche Alkaliprodukt des Dinitrophenylpyridiniumchlorid spalten zu können, man erwartete bei der Spaltung, Dinitranilin und den hypothetischen Aldehydalkohol (IX) zu erhalten. Dies gelang nicht. In der Hauptsache trat bei längerem Erwärmen sowohl mit 40% Salzsäure, als wie mit Eisessig, dem eine geringe Menge konzentrierter Salzsäure zugesetzt war, Rückbildung des Isochinoliniumchlorids ein. Aus der fast farblosen, sauren Lösung fällte Ammoniak wieder die Pseudobase aus.

Beim Versuch mit Eisessig-Salzsäure, der im Einschmelzrohr stattgefunden hatte, wurde gleich nach dem Oeffnen durch Wasser ein gelber Körper abgeschieden, der aus Alkohol umkristallisiert, den angenäherten Schmelzpunkt des Dinitranilin zeigte. Die Menge des entstandenen Dinitranilin war aber nur gering. In der Hauptsache war auch hier Rückbildung des Isochinoliniumchlorids eingetreten. Der etwa neben den Dinitranilin entstandene Aldehydalkohol ließ sich in keiner Weise fassen, Aether vermochte der Eisessiglösung nichts zu entziehen.

Mit Alkoholen reagiert die Verbindung nicht, sie ist in ihnen unlöslich. Beim mehrstündigen Erhitzen mit

der 20fachen Menge Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° trat weder Lösung noch Veränderung des Körpers ein.

Längeres Erwärmen mit Anilin führt den rotvioletten Körper ebenso wie die Pseudobase in Phenylisochinoliniumchlorid und Dinitranilin über.

Phenylhydrazin löst die Verbindung, reagiert aber nicht weiter mit ihr, auch nicht wenn erwärmt wird. Hierbei ist gleichgültig, ob in Gegenwart von Alkohol oder ohne Alkohol erwärmt wird. Beim Erwärmen der alkoholischen Phenylhydrazinlösung scheidet sich vielmehr der rotviolette Körper wieder unverändert ab.

Einwirkung von Aminen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Wie in der Einleitung schon angeführt ist, fällen organische Basen in der Kälte aus der wässrigen Lösung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids die Pseudobase aus, in alkoholischer Lösung entstehen in der Kälte mit Anilin neben der Pseudobase noch gelbe Körper, die weiter unten eingehend besprochen sind.

Beim längeren Erwärmen mit primären aromatischen Aminen tritt Spaltung in Dinitranilin und Arylisochinoliniumchlorid ein ganz ähnlich der entsprechenden Reaktion in der Pyridinreihe. Dagegen wurden die den Pyridinfarbstoffen entsprechenden salzsauren Dianilide denen die Konstitutionsformel X (siehe Einleitung) zukommen müßte hier nicht gefaßt, sie entstehen hier scheinbar auch nicht.

a. Fällung der Pseudobase durch organische Basen.

Eine 30prozentige Methylaminlösung fällt aus der wässrigen Isochinoliniumchloridlösung die Pseudobase, aus der methyl- resp. aethylalkoholischen Lösung die entsprechenden Aether. Die Fällungen sind zunächst noch unrein, beim nochmaligen Umkristallisieren aus Methyl-

resp. Aethylalkohol resultieren aber die richtigen Aether vom Schmelzpunkt 149° resp. 135°.

Aromatische Amine rufen in gleicher Weise bei kurzer Einwirkung in der Kälte die Umwandlung in die Pseudobase hervor. Wird die wässrige Lösung des Isochinoliniumchlorids mit Anilin versetzt, so fällt die Pseudobase aus. Man kann die Pseudobase ferner noch erhalten, indem man das Isochinoliniumchlorid durch Verreiben mit überschüssigem Anilin löst und die rote Lösung durch Zusatz von Alkohol fällt.

b. Einwirkung aromatischer Amine in alkoholischer Lösung in der Kälte.

3 g Isochinoliniumchlorid wurden in 60 ccm Methyl- resp. Aethylalkohol gelöst und 4,5 ccm Anilin (reines Anilin aus Sulfat) zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort rot und bei mehrtägigem Stehen setzen sich dann rote, derbe, kugelige Kristalle am Boden ab. Dieselben stellen aber keinen einheitlichen Körper dar. Beim Ausziehen mit kaltem Aceton bleibt ein gelber Rückstand, während alles übrige sich im Aceton mit roter Farbe löst. Die rote Acetonlösung wurde abgedunstet, der rote Rückstand mit nicht zu wenig kaltem Benzol aufgenommen und durch die doppelte Menge Benzin wieder vorsichtig gefällt. In der Fällung liegt die Pseudobase vor, was durch Ueberführung in den Aethylaether nachgewiesen wurde.

Der gelbe, in kaltem Aceton nicht lösliche Rückstand ist auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol nur schwer löslich. Essigaether löst den gelben Körper, der sich in aethylalkoholischer Lösung gebildet hat, und kann zu seinem Umkristallisieren verwendet werden. Schmelzpunkt 170°.

Dagegen ist der gelbe Körper, der sich bei dem Ansatz in methylalkoholischer Lösung gebildet hat, auch in Essigaether unlöslich. Es sind also dadurch, daß sich

der Methyl- resp. der Aethylalkohol an der Reaktion beteiligt haben, zwei verschiedene Körper entstanden. Der gelbe Körper aus Aethylalkohol trat immer nur in sehr geringer Ausbeute auf (ca. 0.3 g bei 3 g Ausgangsmaterial). Daher konnte er nicht analysiert werden. Von dem gelben Körper aus Methylalkohol wurden bessere Ausbeuten erhalten (ca. 1.5 g bei 3 g Ausgangsmaterial), er wurde daher genauer untersucht, obwohl ein vollkommenes Reinigen durch Umkristallisieren nicht möglich war. Dieser gelbe Körper löst sich zwar in heißem Aceton mit orangeroter Farbe, kristallisiert daraus aber nicht aus. Alkohol fällt aus der Acetonlösung einen nicht mehr gelben, sondern jetzt orangefarbenen Körper. Das Lösungsmittel hat scheinbar also eine Veränderung hervorgerufen. Auch Tetrachloraethan löst den gelben Körper mit roter Farbe, aus der Lösung fällt Methylalkohol jetzt einen Körper, der chlorhaltig ist.

Für die Analyse wurde daher der aus methylalkoholischer Lösung erhaltene Körper noch einmal mit Aceton und darauf mit Aether ausgewaschen und bei 45° im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt 161°.

I 0.2065 g gaben 0.4524 g CO_2 und 0.0801 g H_2O
II 0.2712 g „ 0.5934 g CO_2 „ 0.1046 g H_2O
III 0.1942 g „ 22.5 ccm N bei 17° und 743.3 mm

berechnet für die Zusammensetzung Pseudobase + Anilin + Methylalkohol		gefunden		
	$C_{22}H_{22}N_4O_6$	I	II	III
Mgw. = 438.21				
C	60.25	59.75	59.67	—
H	5,05	4.34	4.31	—
N	12.79	—	—	13.09

Die Analysenwerte stimmen noch am besten, wenn auch durchaus nicht genau, für die Zusammensetzung Pseudobase + Anilin + Methylalkohol. Von der Konstitution des Körpers kann man sich schwer einen Begriff machen. Aus den Reaktionen geht nur soviel hervor, daß der gelbe Körper einmal Methylalkohol enthält und daß zweitens neben dem Dinitrophenylrest auch noch der Anilinrest sich

am Isochinoliniumkomplex gebunden befindet. Charakteristisch in dieser Beziehung ist

α. Die Verschiedenheit der entstehenden Verbindungen, je nachdem die Reaktion in methyl- resp. in aethylalkoholischer Lösung vor sich gegangen ist.

β. Die Tatsache, daß beim Schmelzen Isonitrilgeruch auftritt. Dies deutet auf die Anwesenheit von Anilin hin.

γ. Die Tatsache, daß der gelbe Körper, der gegen Alkalien, auch gegen alkoholische Alkalien beständig ist, durch Säuren in Dinitroanilin und Phenylisochinoliniumchlorid gespalten wird.

$^1/_2$ g des gelben Körpers aus Methylalkohol wurde in 5 ccm Alkohol, dem 2 ccm 40% Salzsäure zugesetzt waren, erwärmt. Es trat Lösung mit hellgelber Farbe ein. Aus der Lösung schied Wasser reines gelbes Dinitranilin ab. Im Filtrat wurde das Phenylisochinoliniumchlorid als Platindoppelsalz gefällt.

0.0937 g gaben 0.0220 Pt.

berechnet für $C_{30}H_{24}N_2PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 819.7	
Pt = 23.76	23.48

Gegen eine andere zuerst auch in Erwägung gezogene Zusammensetzung des gelben Körpers nämlich gegen die Konstitution als Methylaether der Pseudobase + Anilin = $C_{22}H_{20}N_4O_5$ (C 62.83% H 4.79 % N 13.34%) spricht zunächst der Umstand, daß der gefundene Kohlenstoffgehalt gegen den berechneten um 3% zu niedrig ist, ferner aber auch die Tatsache, daß es nicht möglich war, aus der methylalkoholischen Lösung des Methylaethers und Anilin durch Erwärmen den gelben Körper zu erhalten. Hierbei kristallisierte vielmehr nach dem Erkalten nur unveränderter Methylaether wieder aus.

c. Einwirkung von aromatischen Aminen in der Wärme. Ueberführung in Arylisochinoliniumsalze.

Primäre aromatische Amine spalten beim längeren Erwärmen sowohl das Dinitrophenylisochinolinium-

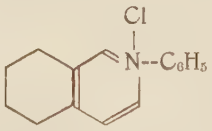
chlorid selbst, als wie auch seine Pseudobase resp. die rotviolette aufgespaltene Form des Alkaliproduktes in Dinitranilin und ein Arylisochinoliniumchlorid nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2\,C_6H_3NC_9H_7\,Cl + R.NH_2 = (NO_2)_2\,C_6H_3NH_2 + R\,NC_9H_7\,Cl$$

Mit Anilin entsteht also ein Phenylisochinoliniumchlorid, mit p. Toluidin ein p. Tolylisochinoliniumchlorid.

Die Ausbeute ist in allen Fällen schlecht, da die Reaktion nicht glatt nach der obigen Gleichung verläuft, sondern Nebenreaktionen auftreten; am schlechtesten ist die Ausbeute, wenn das Amin auf das Isochinoliniumchlorid direkt einwirkt, etwas besser, wenn dafür die Pseudobase oder die rotviolette Form des Alkaliproduktes mit dem Amin in Reaktion gebracht werden.

Phenylisochinoliniumchlorid.



Zur Darstellung wurde die Pseudobase resp. die rotviolette Form des Alkaliproduktes mit der 20—30-fachen Menge Aethylalkohol und der 1—2-fachen Menge Anilin 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat Lösung mit roter Farbe ein. Beim Erkalten setzte sich eine geringe Menge eines in Aceton sehr leicht löslichen in Benzol unlöslichen rotbraunen Körpers ab, der nicht einheitlicher Natur war und daher auch keinen bestimmten Schmelzpunkt gab. Er wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat wurde vorsichtig mit $^2/_1$ n Salzsäure und darauf mit Wasser versetzt, wodurch das, zunächst noch unrein gelbbraun gefärbte Dinitranilin gefällt wurde. Zur Reinigung wurde nochmals aus heißem Eisessig, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, umkristallisiert. Auf diese Weise wurden

reine gelbe Kristalle von Dinitranilin vom Schmelzpunkt 177° erhalten.

Das Filtrat vom Dinitranilin enthält jetzt noch das Phenylisochinoliniumchlorid. Zunächst wurde bei Gegenwart von reichlich Salzsäure, um das Quecksilberdoppelsalz des Anilins in Lösung zu halten, mit Quecksilberchlorid das Mercuridoppelsalz des Phenylisochinoliniumchlorids gefällt. Dieses wurde in heißer wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das das Phenylisochinoliniumchlorid enthaltene Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde auf dem Wasserbade vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Phenylisochinoliniumchlorid aus.

Ausbeuten: 1 g Pseudobase lieferte 0.2 Phenylisochinoliniumchlorid (28%); 2 g rotviolettes Alkaliprodukt lieferten 0.55 g (37%) Phenylisochinoliniumchlorid.

Wenn Anilin nicht auf die Alkaliprodukte, sondern auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid selbst einwirkt, so ist die Ausbeute geringer (nur 15—20% der berechneten). Hierbei entsteht als Nebenprodukt Dinitrodiphenylamin $(NO_2)_2C_6H_3\ NHC_6H_5$, das schon beim Ansäuern der roten Lösung mit dem Dinitranilin zusammen ausfällt. Es ist schwerer löslich als das Dinitranilin und kann durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig, der mit etwas Wasser verdünnt ist, in schönen hellroten Nädelchen vom richtigen Schmelzpunkt (153-155°) erhalten werden. Auch eine Mischprobe mit einem aus Dinitrochlorbenzol und Anilin hergestellten Präparat gab den gleichen Schmelzpunkt.

Das Dinitrodiphenylamin kann nur aus Dinitrochlorbenzol und Anilin entstanden sein. Da dinitrochlorbenzolfreies Dinitrophenylisochinoliniumchlorid angewandt wurde, kann zur Erklärung nur angenommen werden, daß in der alkoholischen, warmen Lösung das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid bis zu einem

gewissen, wenn auch nur geringen Grade in seine Komponenten — Dinitrochlorbenzol und Isochinolin — zerfallen ist. Anilin verbindet sich dann mit dem geringen Prozentsatz freien Dinitrochlorbenzols und eine weitere Menge Dinitrophenylisochinoliniumchlorid zerfällt in seine Komponenten.

Das Phenylisochinoliniumchlorid kristallisiert aus der sehr vorsichtig auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampften wässrigen Lösung in feinen, weißen Nadeln, die an der Luft schnell verwittern und dadurch undurchsichtig werden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Aceton, leicht löslich in warmem Chloroform, schwer in Benzin.

Umkristallisiert wurde durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Aether. Wurde zu wenig Alkohol genommen, so war die Fällung leicht ölig. Eventuell muß fraktioniert gefällt werden. Auch kann in wenig Chloroform warm gelöst werden, beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung schöne, lange durchsichtige Nadeln ab; der Rest wird durch Zugabe einiger Tropfen Benzin gefällt.

Das Salz ist wasserhaltig, es verliert beim Trocknen im Vakuumexsikkator bei 50—60° über 10% an Gewicht, dabei tritt allerdings schon Braunfärbung ein, so daß das entwässerte Salz zur Analyse nicht mehr brauchbar ist. Daher wurde zur Analyse nur kurze Zeit bei 30° im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergibt einen Wassergehalt von noch fast 2 Molekülen Kristallwasser.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Salzes ist nicht scharf, das Zusammensintern beginnt schon früh, die Verflüssigung tritt ganz allmählich ein, bei 92°—93° ist die Verflüssigung beendet.

I 0.1472 g gaben 0.3520 g CO_2 und 0.0802 g H_2O
II 0.1184 g „ 0.0622 g AgCl.

berechnet für $C_{15}H_{12}NCl, 2H_2O$ Mgw. = 277.58		gefunden I	II
C	64.84	65.22	–
H	5,81	6.09	–
N	12.77	–	12.99

Alkalien fällen in der wässrigen Lösung des Phenylisochinoliniumchlorids einen weißen Niederschlag, Soda gibt keine Fällung. Der weiße Niederschlag wird durch verdünnte Säuren sofort wieder gelöst unter Rückbildung von Phenylisochinoliniumsalzen.

Bichromat. Eine Kaliumbichromatlösung fällt aus der wässrigen Phenylisochinoliniumchloridlösung einen gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Kleine hellorangegelbe Kristalle, die sich beim Erwärmen im Schmelzröhrchen allmählich zersetzen, ohne hierbei zu verpuffen. Das Salz zeigt keinen nur einigermaßen scharfen Schmelzpunkt, das Zusammensintern beginnt etwa bei 195°.

0.1406 g gaben 0.0342 g Cr_2O_3

berechnet für $(C_6H_5NC_9H_7)_2Cr_2O_7$		gefunden
Cr	16.59	16.65

Pikrat. Die Darstellung erfolgte in alkoholischer Lösung durch Fällen mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Der gelbe Niederschlag gab, aus wenig Alkohol umkristallisiert, feine Nädelchen von leuchtend gelber Farbe, die bei 136/37° schmolzen.

Mercuridoppelsalz. Es wurde aus der wässrigen Phenylisochinoliniumchloridlösung durch eine gesättigte Quecksilberchloridlösung gefällt. Die erste Fällung hat häufig eine gelbliche Färbung. Um das Salz rein zu erhalten muß aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Hierbei darf jedoch, um eine Zersetzung zu vermeiden, nur sehr vorsichtig erwärmt werden; weiße Nädelchen, die bei 183/84° schmelzen.

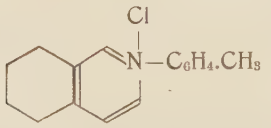
Platindoppelsalz. $(C_6H_5NC_9H_7)_2PtCl_6$. Platinchlorid fällt in der wässrigen Lösung einen weißen Niederschlag, der beim Stehen hellorange und kristalli-

nisch wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden orangefarbene, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 228/229° erhalten.

I 0.2055 g gaben 0.3293 g CO_2 und 0.0570 g H_2O
II 0.0902 g „ 0.0215 g Pt

berechnet für $C_{30}H_{24}N_2PtCl_6$		gefunden	
Mgw. = 819.7		I	II
C	43.92	43.70	—
H	2.95	3.10	
Pt	23.76	—	23.83

p. Tolylisochinoliniumchlorid.



Zur Darstellung geht man auch hier am besten von einem der beiden Alkaliprodukte aus und verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Phenylisochinoliniumchlorids. Es wurden 2 g des rotvioletten Alkaliproduktes mit 30 ccm Aethylalkohol erwärmt und dazu eine Lösung von 2 g p. Toluidin, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugesetzt und 3 Stunden erhitzt.

Die Ausbeute an Tolylisochinoliniumchlorid betrug 0.5 g = 33%.

Das Salz zeigt in Aussehen und Löslichkeit fast vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylisochinoliniumchlorid. Gereinigt wurde in gleicher Weise durch Lösen in absolutem Alkohol und vorsichtiges Fällen durch wasserfreien Aether. Der Schmelzpunkt ist auch hier nicht scharf, vollkommene Verflüssigung ist bei 96° eingetreten. Das Zusammensintern beginnt aber schon 20—25° früher. Das Salz verwittert an der Luft, es ist gleichfalls wasserhaltig. Der Gewichtsverlust beim Trocknen im Vakuumexsikkator bei 60° betrug 12.34%, während für 2 Moleküle Wasser 12.64% berechnet wurden. Das Gewicht war aber auch jetzt noch nicht vollkommen konstant, auch hatte eine kleine Zersetzung bereits begonnen, was sich durch beginnende Dunkelfärbung anzeigte.

Daher wurde zur Analyse das wasserhaltige Salz nur kurze Zeit bei 30° im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab einen Wassergehalt von 2 Molekülen Wasser.

0.2110 g gaben 0.5093 g CO_2 und 0.1160 g H_2O

berechnet für $C_{16}H_{14}NCl, 2H_2O$		gefunden
Mgw. = 291.60		
C	65.84	65.83
H	6.22	6.15

Platindoppelsalz. Die durch Platinchlorid in der wässrigen Lösung entstehende weiße Fällung wird beim Stehen gelblich. Aus heißem Wasser kristallisierten hellorangegelbe, fast weiße glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 216/17°.

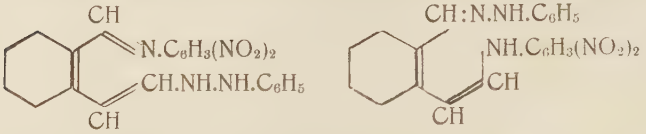
Einwirkung von Hydrazinen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Die Einwirkung von Hydrazinen auf die alkoholische Lösung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorid führt, je nachdem in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird, zu verschiedenen Körpern.

In der Kälte fällen die Hydrazine in der alkoholischen Lösung rote pseudobasenartige Körper, in der Wärme entstehen schwarze Hydrazide.

Die durch Phenylhydrazin in der kalten, alkoholischen Lösung erhaltene Fällung ist von hellroter Farbe, sie ist in kaltem Aceton, ferner in warmem Benzol und Chloroform leicht löslich, kristallisiert aber daraus nicht aus, ferner ist sie auch in heißem Aethyl- und Methylalkohol löslich, die erkaltende Lösung scheidet aber nicht wieder den ursprünglichen, roten Körper, sondern das schwarze Phenylhydrazid aus. Die ursprüngliche rote pseudobasenartige Fällung muß also schon Phenylhydrazin enthalten, da sonst ja die Umwandlung in das schwarze Phenylhydrazid nicht zu erklären wäre. Mit freiem 50prozentigen Hydrazinhydrat wurde nur die rote pseudobasenartige Fällung erhalten, auch in der Wärme konnte keine den schwarzen, aromatischen Hydraziden entsprechende Verbindung gefaßt werden.

Schwarze Phenylhydrazinverbindung.



Sie entsteht erst in der Wärme und wird am besten durch Erwärmen der alkoholischen Isochinoliniumchloridlösung mit Phenylhydrazin dargestellt. Sie kann auch aus der Pseudobase durch Erwärmen mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Alkohol erhalten werden.

5 g Isochinoliniumchlorid wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung eine warme Lösung von 5 ccm Phenylhydrazin in einigen ccm Alkohol zugegeben. Es trat Rotfärbung auf und nachdem einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, schied sich plötzlich ein schwarzer Brei ab, der nach dem Erkalten abfiltriert und zur Entfernung überschüssigen Phenylhydrazins zuerst mit warmen Alkohol, darauf mit heißem, etwas salzsäurehaltigen Wasser ausgewaschen wurde.

Die Ausbeute betrug 5 g.

Die Phenylhydrazinverbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, sie löst sich in heißem Aceton mit dunkelroter Farbe und kann daraus umkristallisiert werden, schwarze kompakte, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 183/84°.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

I 0.1930 g gaben 0.4390 g CO_2 und 0.0749 g H_2O (H)
II 0.0898 g „ 13,9 ccm N bei 18.5° u. 751 mm (H)
III 0.1304 g „ 20.2 ccm N bei 17° u. 740.2 mm

berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_4$		gefunden		
Mgw. =	403.18	I	II	III
C	62.49	62.03	—	—
H	4.25	4.34	—	—
N	17.39	—	18.01	17.43

Mit alkoholischer Salzsäure läßt sich die schwarze Phenylhydrazinverbindung spalten in das Anilinoisochinoliniumchlorid und Dinitranilin.

p. Tolylhydrazinverbindung.

$(NO_2)_2\,C_6H_3\,N = C_9H_7.\,NH.\,NHC_6H_4.\,CH_3$ resp.
$(NO_2)_2{}^{\cdot}C_6H_3.\,NH.\,C_9H_7 = N.\,NH.\,C_6H_4.\,CH_3.$

Die Verbindung wurde in ganz ähnlicher Weise erhalten wie die Phenylhydrazinverbindung, durch Erwärmen einer Lösung des Isochinoliniumchlorid in 20 Teilen Alkohol mit der gleichen Menge p. Tolylhydrazin. Hierbei scheidet sich ein braunschwarzer Brei ab, der abfiltriert und gut ausgewaschen wurde.

Das Tolylhydrazid ist schwarz mit einem Stich ins Rötliche. In den meisten Lösungsmitteln ist es nur schwer löslich, auch in heißem Aceton löst es sich nur wenig mit hellroter Farbe. Eine kleine Menge konnte aus Aceton umkristallisiert werden, glänzende schwach rötlich schimmernde, schwarze Kristalle vom Schmelzpunkt 185/86°. Die Hauptmenge wurde zur Entfernung etwaiger Unreinigkeiten nur mit Aceton ausgekocht und nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° analysiert.

I. 0.1575 g gaben 0.3644 g CO_2 und 0.0655 g H_2O
II. 0.2242 g „ 32 ccm N bei 15° und 745 mm

berechnet für $C_{22}H_{19}N_5O_4$	gefunden	
Mgw. = 417.19	I.	II.
C 63.28	63.10	—.—
H 4.59	4.65	—.—
N 16.79	—.—	16.32

Die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure verläuft hier ganz ebenso wie beim Phenylhydrazid, es entsteht ein p. Toluidinoisochinoliniumchlorid und Dinitranilin.

Methylphenylhydrazinverbindung.

$(NO_2)_2\,C_6H_3.\,N = C_9H_7.\,NH.\,N.(CH_3).\,C_6H_5$ resp.
$(NO_2)_2\,C_6H_3NH.\,C_9H_7 = N.N(CH_3).\,C_6H_5.$

Zur warmen Lösung von 5 g Dinitrophenylisochinoliniumchlorid in 40 ccm Alkohol wird eine warme Lösung von 5 g asymmetrischen Methylphenylhydrazin in 10 ccm Alkohol zugegeben und einige Minuten erwärmt bis zur Abscheidung eines dunkelrotbraunen Breis, der aus heißem Aceton umkristallisiert rotbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 181/82° gab.

0.2202 g gaben 32.3 ccm N bei 18° und 763 mm

berechnet für $C_{22}H_{19}N_5O_4$	gefunden
Mgw. = 417.19	
N 16.79	16.95

Auch das Methylphenylhydrazid läßt sich mit alkoholischer Salzsäure spalten und zwar in ein Methylanilinoisochinoliniumchlorid und Dinitranilin.

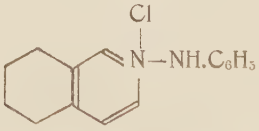
Spaltung der Hydrazide.

Wie in dem allgemeinen Teil näher besprochen ist, werden die schwarzen Hydrazide durch Salzsäure in der Weise gespalten, daß Dinitranilin abgesprengt wird und durch Ringschluß des aufgespaltenen Isochinolinkernes wieder ein Isochinoliniumchlorid entsteht. Die Spaltung des Phenylhydrazids verläuft nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2\,C_6H_3NC_9H_7N_2H_2C_6H_5 + HCl =$$
$$(NO_2)_2\,C_6H_3NH_2 + C_6H_5NH.\,N(C_9H_7)Cl$$

Neben dem Dinitranilin entsteht also ein Anilinoisochinoliniumchlorid; ganz entsprechend entsteht aus dem p. Tolylhydrazid ein p. Toluidinoisochinoliniumchlorid, aus dem Methylphenylhydrazid ein Methylanilinoisochinoliniumchlorid.

Anilinoisochinoliniumchlorid.



Am besten verläuft die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure, sie läßt sich aber auch bewirken durch Eisessig-Salzsäure.

5 g gut ausgewaschenes, von Phenylhydrazin freies Phenylhydrazid wurde mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Lösung ist nicht farblos, sondern rötlich; eine volle Entfärbung tritt auch bei längerem Kochen nicht ein. Nach dem Erkalten wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und dadurch schon fast voll-

kommen reines, schön gelbes Dinitranilin vom Schmelzpunkt 178° gefällt. Das Filtrat wurde sehr vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und wieder mit Wasser aufgenommen. Von einem geringen gelblichen Dinitranilinrückstande wurde abfiltriert, mit Tierkohle geschüttelt und wieder vorsichtig zum Trocknen eingedampft. Nachdem der Rückstand zum vollkommenen Trocknen einige Tage im Vakuumexsikkator gestanden hatte, wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und durch vorsichtigen Aetherzusatz das Anilinoisochinoliniumchlorid[1]) in einer Ausbeute von 2,5—3 g gefällt.

Das Anilinoisochinoliniumchlorid löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol mit etwas gelblicher Farbe. Das Umkristallisieren aus Alkohol-Aether geschieht am

1) Der Analogie wegen wurde versucht, auch das schwarze Phenylhydrazid der Monopyridiniumreihe (A. 333, S. 326) in der gleichen Weise zu spalten. Die Spaltung in Dinitranilin und Anilinopyridiniumchlorid verläuft aber auffallenderweise garnicht glatt. Neben sehr unreinem Dinitranilin und sehr wenig Anilinopyridiniumchlorid wurden schwarze, harzige Produkte erhalten. Es müssen also noch Nebenreaktionen in größerem Umfange auftreten und es ist wahrscheinlich, daß neben Dinitranilin auch noch Phenylhydrazin abgespalten wird, was dann zu dem in der Pyridinreihe vermutlich auch bei anderen Spaltungen auftretenden Aldehydalkohol $C_5H_6O_2$ mit seinen harzigen Nebenprodukten führt.

Die beste Ausbeute an Anilinopyridiniumchlorid wurde noch erzielt, als das Phenylhydrazid in der 12fachen Menge Alkohol-Salzsäure 1 Stunde im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt wurde. Die Flüssigkeit war schwarz, ebenso hatten sich schwarze, harzige Produkte abgeschieden, von denen abfiltriert wurde. Wasser fällte dann ein noch sehr unreines Dinitranilin. Aus dem Filtrat konnte eine kleine Menge Anilinopyridiniumchlorid gewonnen und durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol-Aether gereinigt werden.

Das Anilinopyridiniumchlorid $C_6H_5.NH.N(C_5H_5)Cl$ ist ein weisses, kristallinisches Salz, das in seinen Eigenschaften dem Anilinoisochinoliniumchlorid sehr ähnlich ist. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Alkali ruft in seiner Lösung eine rote Fällung hervor, die sich bei Zusatz von Säuren wieder löst.

0.1268 g gaben 0.0883 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$	Gefunden:
Cl 17.16	17.22.

Das Platindoppelsalz wurde als gelber, kristallinischer Niederschlag durch Platinchlorid gefällt.

0.2564 g gaben 10.1 ccm N bei 17° und 741-2 mm.

Berechnet für $[C_6H_5NH.NC_5H_5]_2PtCl_6$	Gefunden:
N 7.48	7.28.

besten in der Weise, daß zu der Lösung in wenig absolutem Alkohol so lange tropfenweise wasserfreier Aether zugesetzt wird, wie sich die durch den Aether hervorgerufene Abscheidung noch eben löst. Beim Stehen scheidet sich das Salz dann in gutausgebildeten Kristallen aus. Ein Ueberschuß von Aether ist auf alle Fälle zu vermeiden, weil dadurch leicht ölige Abscheidung eintritt, dagegen kann, wenn die Kristalle bereits abgeschieden sind, die Ausscheidung durch allmähliches Nachgeben von Aether vermehrt werden. Ist die erste Fällung unrein, so wird davon abgegossen und aus der Flüssigkeit durch mehr Aether jetzt das reine Salz abgeschieden.

Das Salz besitzt noch eine geringe wasserunlösliche Beimengung und fühlt sich etwas klebrig an, daher wurde noch einmal mit Wasser aufgenommen, eingedampft und wieder aus Alkohol-Aether umgefällt. Auch schon aus absolutem Alkohol allein kann das reine Salz in Kristallen erhalten werden, dann darf aber nur in ganz wenig Flüssigkeit heiß gelöst werden. Chloroform löst etwas schwerer als Alkohol.

Das Anilinoisochinoliniumchlorid ist wasserhaltig und neigt an der Luft zu oberflächlicher Verwitterung, es schmeckt bitter und schmilzt bei 198-200°. Es bildet dicke, etwas gelbliche, anscheinend monokline Prismen.

Zur Analyse I und II wurde das Salz nur bei 30° im Vakuum getrocknet, es enthält demnach noch fast 1 Molekül Wasser, für Analyse III und IV wurde das Salz in Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entwässert. Der Gewichtsverlust betrug 6.79% (für 1 H_2O berechnet 6.85%).

I. 0.2327 g gaben 0.5648 g Cl_2 und 0.1144 g H_2O
II. 0.1156 g „ 0.0608 g AgCl
III. 0.2270 g „ 0.5820 g CO_2 und 0.1051 g H_2O
IV. 0.3121 g „ 30.05 ccm N bei 16° und 760.7 mm

berechnet für $C_{15}H_{13}N_2Cl.1H_2O$		gefunden	
Mgw. = 274.58		I.	II.
C	65.56	66.19	—.—
H	5.50	5.50	—.—
Cl	12.91	—.—	13.01

berechnet für $C_{15}H_{13}N_2Cl$ Mgw. = 256.57		gefunden	
		III.	IV.
C	70.15	69.92	—.—
H	5.11	5.28	—.—
N	10.92	—.—	11.19

Das Bichromat wird in der wässrigen Lösung durch eine Kaliumbichromatlösung gelb gefällt. Aus heissem Wasser kristallisieren hellorangegelbe, kleine Kristalle, die aber nicht scharf schmelzen.

Das Pikrat wurde erhalten durch Fällung in wässeriger Lösung. In der alkoholischen Lösung tritt mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung eine Fällung nur bei genügender Konzentration ein. Es kann aus heissem Wasser, oder aus sehr wenig Alkohol umkristallisiert werden; glänzende, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151°.

Das Mercuridoppelsalz ist wenig charakteristisch. In wässriger Lösung entsteht mit Quecksilberchlorid ein weisslicher Niederschlag, der aber meistens schmierig ist. Das Salz löst sich in Wasser, beim Erhitzen mit Wasser klebt es aber unter der Flüssigkeit teilweise zusammen, auch erfolgt die Lösung nicht ohne Zersetzung; die Lösung ist rötlichgelb gefärbt und scheidet beim Erkalten ein gelbliches Salz ab, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Platindoppelsalz $[C_6H_5NH.NC_9H_7]_2PtCl_6$. Es fällt in der wässrigen Lösung durch Platinchlorid als orangegelber, kristallinischer Niederschlag, der aus viel Wasser umkristallisiert werden kann, kleine, rötlichgelbe, derbe Kristalle, die bei 190° unter Schwarzwerden schmelzen.

Verhalten gegen Alkali.

Alkalien und Ammoniak geben in der wässrigen Lösung des Anilinoisochinoliniumchlorids eine dunkelrote bis braunrote Fällung. Die Fällung durch Ammoniak ist nicht vollständig. Beim Verreiben löst $^2/_1$ n Salzsäure ziemlich farblos, ein geringer, weisslicher Rückstand bleibt ungelöst. Die saure Lösung wurde jetzt wieder mit 10prozentigem Ammoniak gefällt und die kristallinisch aus-

sehende rote Abscheidung abgesaugt. Zur Analyse wurde bei 60° im Vakuum getrocknet, die Analyse stimmt nicht für die Pseudobase des Anilinoisochinoliniumchlorids, wogegen auch die tiefe Färbung spricht.

0.1572 g gaben 0.4447 g CO_2 und 0.0803 g H_2O

berechnet für $C_{15}H_{13}N_2OH$	gefunden
Mgw. = 238.12	
C 75.59	77.15
H 5.92	5.71

Die weitere Untersuchung zeigte dann, dass die Fällung nicht einheitlich ist. Sie besteht zur Hauptsache aus einem farblosen resp. ganz schwach rötlichen Körper, in dem allerdings die Pseudobase des Anilinoisochinoliniumchlorids zu sehen ist und einem anderen Körper, der in geringerer Menge vorhanden ist und der die rote Farbe bedingt. Das Gemisch löst sich in Benzol, Benzin, Aceton mit roter Farbe. Aus der Acetonlösung fällt Alkohol einen nur noch ganz schwach rötlichen, fast weissen Niederschlag. Methyl- und Aethylalkohol nehmen beim Erwärmen mit dem Alkaliprodukt gleichfalls rote Farbe an, das ungelöst Zurückbleibende ist nur noch ganz schwach gefärbt. In der Eisessiglösung des Anilinoisochinoliniumchlorids gibt tropfenweiser Zusatz von Alkali zunächst eine weißgelbliche Fällung, erst wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, tritt die rote Farbe auf. Die Annahme ist berechtigt, daß der rote Körper dadurch entsteht, daß das Alkali aus den Anilinoisochinoliniumchlorid Salzsäure abspaltet unter Bildung eines Azokörpers $C_6H_5N:N.C_9H_7$. Für diesen berechnet sich ein Kohlenstoffgehalt von 81.78%, ein Wasserstoffgehalt von 5.49%. Leider ließ sich der vermutete Azokörper nicht fassen. Auch der Versuch aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid durch Erwärmen mit Pyridin resp. mit Chinolin resp. mit Anilin Salzsäure abzuspalten mißlang.

Beim Erwärmen des roten Alkaliproduktes mit Zinkstaub und Alkali verschwindet die rote Farbe sofort, Reduktionsprodukte ließen sich nicht isolieren. Ferner wurde versucht, das Anilinoisochinoliniumchlorid durch

Zinkstaub in verdünnt salzsäurer Lösung zu reduzieren. Beim Erwärmen trat sofort Entfärbung der gelben Lösung auf. Erwartet wurde eine Spaltung in Isochinolin und Anilin. Das letztere wurde aber nicht erhalten, sondern nur Isochinolin. Durch Destillieren der mit Alkali versetzten aber noch nicht vollkommen alkalischen Flüssigkeit wurde es isoliert und in das Pikrat vom Schmelzpunkt 223° und das Platinsalz vom Schmelzpunkt 262° übergeführt. Auch die Platinbestimmung gab den richtigen Wert.

0.0983 g gaben 0.0286 g Pt

berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6.2H_2O$	gefunden
Pt 29.15	29.10

Um zu entscheiden, ob nicht vielleicht durch das Erhitzen mit Salzsäure allein aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid Isochinolin abgespalten wird, wurde das Anilinoisochinoliniumchlorid mit der 12fachen Menge 40prozentiger Salzsäure im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 140° erhitzt. Eine Veränderung, speziell eine Isochinolinabspaltung war nicht eingetreten, auch nach dem Erhitzen auf 180° nicht. Alkali fällte unverändertes rotbraunes Alkaliprodukt.

p.Toluidinoisochinoliniumchlorid

$CH_3.C_6H_4.NH.N(C_9H_7)Cl.$

Die Darstellung aus der p.Tolylhydrazinverbindung geschah in der gleichen Weise, wie die des Anilinoisochinoliniumchlorids aus der Phenylhydrazinverbindung. Beim Umkristallisieren aus Alkohol-Aether trat zuerst ölige Fällung ein, erst beim dritten Umfällen, nachdem in etwas mehr absoluten Alkohol gelöst war, wie vorher, wurden Kristalle erhalten.

Das Salz bildet hellgelbe, flache Rhomben, es ist auch in warmem Chloroform löslich und durch Aether wieder fällbar. Ueberhaupt sind Löslichkeit und allgemeine Eigenschaften dieselben wie beim Anilinoisochinoliniumchlorid.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 70° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.

0.2024 g gaben 0.5242 g CO_2 und 0.1044 g H_2O

berechnet für $C_{16}H_{15}N_2Cl$	gefunden
Mgw. = 270.58	
C 70.96	70.64
H 5.58	5.77

Alkali ruft in der wässrigen Lösung des Toluidinoisochinoliniumchlorids eine ganz ähnliche rote Fällung hervor, wie in der des Anilinoisochinoliniumchlorids. Diese Fällung wird von Säuren sofort wieder mit heller Farbe gelöst unter Rückbildung des Toluidinoisochinoliniumchlorids.

Methylanilinoisochinoliniumchlorid
$C_6H_5.N(CH_3).N(C_9H_7)Cl.$

Die Darstellung geschieht auch hier in ganz ähnlicher Weise wie beim Anilinoisochinoliniumchlorid durch Erwärmen des Methylphenylhydrazids mit 10 Teilen Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Salzsäure. Der nach Abscheidung des Dinitranilins durch Wasser beim vorsichtigen Eindampfen bleibende Rückstand, wurde zur Reinigung zunächst in Wasser gelöst, in das Alkaliprodukt verwandelt, durch verdünnte Salzsäure wieder in das Chlorid zurückverwandelt und nach dem Eindampfen der sauren Lösung mit Alkohol aufgenommen. Da Aether jetzt noch keine reine Fällung gab, wurde in das Mercuridoppelsalz verwandelt, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Jetzt konnte nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung mit nicht zu wenig absolutem Alkohol aufgenommen und durch vorsichtigen Aetherzusatz gefällt werden; lange, nur noch schwach gelbliche Nadeln. Das Salz stimmt in seinen Eigenschaften im allgemeinen mit dem Anilinoisochinoliniumchlorid überein.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.

0.1023 gr gaben 0.2648 gr CO_2 und 0.0510 g H_2O

berechnet für $C_{16}H_{15}N_2Cl$	gefunden
Mgw. = 270.58	
C 70.96	70.59
H 5.58	5.58

Pikrat gelbe, feine Nadeln, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden und bei 170° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen.

Mercuridoppelsalz. Es wurde in wässriger Lösung durch eine gesättigte Quecksilberchloridlösung weiß gefällt und vorsichtig aus heißem Wasser umkristallisiert, weiße, feine Flocken, die bei 174° schmolzen.

Platindoppelsalz $[C_6H_5N(CH_3)N(C_9H_7)]_2PtCl_6$ orangefarbener, kristallinischer Niederschlag, der bei 185° schmilzt.

I. 0.2114 g gaben 0.3372 g CO_2 und 0.0646 g H_2O
II. 0.1288 g „ 0.0284 g Pt

berechnet für $C_{32}H_{30}N_4PtCl_6$	gefunden	
Mgw. = 877.77	I.	II.
C 43.75	43.51	—.—
H 3.45	3.42	—.—
Pt 22.19	—.—	22.05

Verhalten gegen Alkali. Alkalien fällen die wässrige Lösung des reinen Methylanilinoisochinoliniumchlorids nicht rot, sondern weiß. Hier ist die Bildung eines roten Azokörpers ausgeschlossen, da eine Abspaltung von Salzsäure nicht angängig ist. Voraussichtlich liegt also in der weißen Fällung die Pseudobase des Methylanilinoisochinoliniumchlorids vor; sie ist schon in kaltem Alkohol löslich; eine Reinigung gelang aber nicht, so daß auch eine Analyse nicht gemacht werden konnte.

B. Einwirkung von Isochinolin auf das 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol.

Reihe des 1.3-Dinitrophenyl-4.6-diisochinoliniumchlorids.

Die Einwirkung von Isochinolin auf 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol führt zu verschiedenen Produkten, je nachdem 1 oder 2 Moleküle Isochinolin in den Dinitrobenzolkern eintreten. Wie in der Einleitung genauer besprochen ist, entstehen auf diese Weise als Hauptprodukte das Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid und die

Pseudobase des Dinitrochlorphenylisochinoliniumchlorids. Daneben treten noch Nebenprodukte auf. Man arbeitet am besten in ätherischer Lösung.

10 g Dinitrodichlorbenzol werden in 180—200 ccm Aether warm gelöst und dazu 10—12 ccm Isochinolin zugegeben. Es tritt langsam Rotfärbung und Abscheidung eines schwach gefärbten bis hellroten Niederschlages ein, der zum Teil aus schönen Kristallen besteht. Nach 10—14 Tagen kann abfiltriert werden. Die Abscheidung ist dann aber noch nicht voll beendet, sondern erst nach einigen Monaten.

Die Trennung der beiden Hauptprodukte geschieht durch Verreiben mit kaltem Alkohol, in welchem sich das Diisochinoliniumchlorid löst, während die chlorhaltige Pseudobase zurückbleibt. Von der letzteren wurde abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Lösung des Diisochinoliniumchlorids ist durch Verunreinigungen noch dunkel gefärbt. Dies noch nicht reine Diisochinoliniumchlorid neigt an der Luft zum Verschmieren.

Man dunstet die alkoholische Lösung ab und versetzt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser. Geschieht dieser Wasserzusatz ganz allmählich, so tritt kein Verschmieren ein. Das Diisochinoliniumchlorid geht in Lösung, dafür scheidet sich eine geringe Menge eines gelblichen bis rotgelben Niederschlags ab, der sich durch seine große Löslichkeit in Eisessig auszeichnet. Dieser Körper wurde nicht genauer untersucht, er war scheinbar noch recht unrein. Die wässrige Lösung des Diisochinoliniumchlorids scheidet beim Stehen noch etwas von demselben Nebenprodukt ab, sie wird dann mit Tierkohle geschüttelt und kann, obwohl sie immer noch gefärbt ist, für einen großen Teil der Reaktionen verwendet werden.

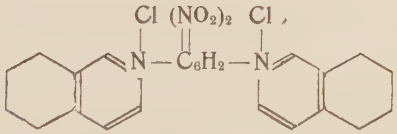
Um ganz reines Diisochinoliniumsalz zu erhalten, muß über das Alkaliprodukt gereinigt werden, das in der Form der Pseudobase durch Ammoniak hellrot gefällt und durch

Säuren wieder in Diisochinoliniumsalze verwandelt wird. Die Herstellung des Chlorids ist seiner großen Löslichkeit wegen schwierig, daher ist es zweckmäßiger, das Alkaliprodukt in das schwerer lösliche Nitrat zu verwandeln (vergleiche unten).

Die Ausbeuten betrugen beim Ansatz von 10 g Dinitrodichlorbenzol mit 10—12 ccm Isochinolin.

Dinitrophenyldiisochinoliniumnitrat . . . . . 4.5 g
Pseudobase des Dinitrochlorphenylisochinoliniumchlorid (chlorhaltige Pseudobase) . . . . . 3.5 g
Nebenprodukt . . . . . 0.5—1.5 g

1.3.4.6-Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid.



Das Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, es konnte in festem Zustande nicht rein erhalten werden. Versuchsweise wurde die wässrige Rohlösung vorsichtig eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und durch Aetherzusatz wieder gefällt. Hierbei schied sich das Dichlorid aber nicht in Kristallen, sondern in unreinen Schmieren ab. Man erhält eine ziemlich reine, wässrige Lösung des Dichlorids, indem man die wässrige Rohlösung durch Ammoniak fällt und die gefällte Pseudobase kalt in verdünnter Salzsäure löst.

Aus dieser Lösung wurden die nachstehenden Salze erhalten.

Bichromat. Kaliumbichromat ruft einen schönen gelben mikrokristallinischen Niederschlag hervor. Das Bichromat färbt sich an der Luft dunkel, es ist zersetzlich und konnte daher nicht umkristallisiert werden. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es momentan.

Pikrat. Pikrinsäure fällt einen leuchtend gelben Niederschlag; wird die Fällung in alkoholischer Lösung durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung in der Wärme vorgenommen, so ist der Niederschlag kristallinisch. Das Pikrat ist in heißem Alkohol nur sehr schwer löslich, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Gereinigt wurde durch Auskochen mit Alkohol. Das Salz schmilzt gegen 225°, aber nicht scharf.

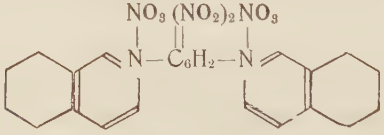
Mercuridoppelsalz. Eine wässrige Quecksilberchloridlösung ruft eine weiße Fällung hervor, die sich aber nicht umkristallisieren ließ. Beim Erwärmen mit Wasser trat zwar Lösung ein, aber unter gleichzeitiger, teilweiser Zersetzung. Die Lösung hatte orangegelbe Farbe, beim Erkalten kristallisierte das Salz wieder aus, es zeigte jetzt aber nicht mehr rein weiße Farbe, sondern hatte einen rötlichen Anflug. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde dementsprechend nicht gefunden.

Platindoppelsalz. $(NO_2)_2C_6H_2(NC_9H_7)_2PtCl_6$. Platinchlorid ruft einen weißen Niederschlag hervor, der aber allmählich eine schwach orangegelbe Farbe annimmt. Er ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Zur Reinigung wurde daher nur mit heißem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgekocht. Das so gereinigte Salz ist kristallinisch und von schwach orangegelber Farbe; es schmilzt bei 248°.

0.1744 g gaben 0.0405 g Pt

berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_4PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 831.66	
Pt 23.42	23.22

1.3.4.6-Dinitrophenyldiisochinoliniumnitrat.



Das Nitrat wird aus der, durch Fällung der Diisochinoliniumchloridlösung mit Ammoniak erhaltenen Pseudobase durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten.

Die zerkleinerte, hellrote Pseudobase wird mit Methylalkohol verrieben (auf 1 g 3—4 ccm) und durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) kalt in Lösung gebracht. Die Lösung, die rote Farbe hat, wird schnell von etwa Ungelöstem abfiltriert. Beim Stehen scheidet sich dann das Nitrat in weißen, teilweise noch ein wenig rötlich gefärbten Nadeln ab. Es wird abgesaugt und mit wenig Methylalkohol, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, nachgewaschen. Methylalkohol allein, ohne eine Spur Salpetersäure, ruft schon eine geringe Rotfärbung hervor. Das Umkristallisieren geschieht am besten aus warmen Methylalkohol (auf 1 g 40—50 ccm), dem zum Schluß etwas konzentrierte Salpetersäure (auf 1 g 1 ccm vom spez. Gew. 1.4) zugesetzt wird, wodurch die Löslichkeit erhöht und die Farbe aufgehellt wird.

So umkristallisiert bildet das Dinitrat schöne, weiße, 1 Molekül Wasser enthaltende Nadeln, die abgesaugt und mit etwas salpetersäurehaltigem Methylalkohol nachgewaschen werden. Das Nitrat läßt sich auch aus heißem Wasser resp. aus Salpetersäure, vom spez. Gew. 1.15 umkristallisieren, aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich jedoch zuerst meist ölig ab.

In Aethyl- und Methylalkohol ist das Nitrat auch in der Wärme verhältnismäßig schwer löslich, bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure tritt sofort Umwandlung in das Chlorid und Lösung ein.

Zur Analyse wurde bei 60° im Vakuum getrocknet.

I. 0.3210 g gaben 0.6007 g CO_2 und 0.0888 g H_2O
II. 0.1868 g „ 0.3482 g CO_2 und 0.0565 g H_2O
III. 0.2468 g „ 32.8 ccm N bei 16° und 744 mm

berechnet für $C_{24}H_{16}N_6O_{10},H_2O$		gefunden	
Mgw. = 566.20	I.	II.	III.
C 50.87	51.04	50.91	—.—
H 3.21	3.09	3.38	—.—
N 14 85	—.—	—.—	15.12

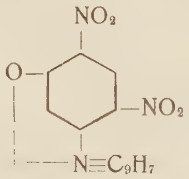
Beim Erhitzen der Diisochinoliniumsalze auf 140 bis 150° tritt rasch hydrolytische Spaltung ein. Unter Austritt eines Moleküls Isochinolin bildet sich ein gelbes Betain.

Alkalien, kohlensaure Alkalien und Ammoniak rufen in der wässrigen Lösung der Diisochinoliniumsalze eine hellrote Fällung hervor, die sich in Säuren wieder unter Rückbildung von Diisochinoliniumsalzen löst und der die Konstitution der Pseudobase zukommt.

Mit aromatischen Aminen tritt beim längeren Erwärmen ebenso wie in der Monoisochinoliniumreihe Bildung von Arylisochinoliniumsalzen ein.

Phenylhydrazin bildet in der Wärme ein schwarzes Hydrazid, das durch alkoholische Salzsäure gespalten wird. Hierbei entsteht das aus der Monoisochinoliniumreihe bekannte Anilinoisochinoliniumchlorid.

Hydrolytische Spaltung des 1.3-Dinitro-4.6-diisochinoliniumchlorids, gelbes Betain.



Die Diisochinoliniumsalze unterliegen leicht einer hydrolytischen Spaltung in das gelbe Betain von der obigen Konstitution und in Isochinolin. Das Betain bildet sich schon beim mehrmaligen Eindampfen der wässerigen Lösung, besser erhält man es durch Versetzen der wässrigen Diisochinoliniumchloridlösung mit einer 20prozentigen Natriumnitritlösung. Zunächst wirkt das Natriumnitrit lediglich als Alkali, indem es die Pseudobase fällt, die beim Stehen unter der Flüssigkeit dann in das gelbe Betain übergeht. Die Flüssigkeit enthält das abgespaltene Isochinolin als salzsaures Salz. Durch Alkali wird es freigesetzt und deutlich am Geruch erkannt. Zum Vergleich wurde die aus der Diisochinoliniumchloridlösung mit Ammoniak gefällte Pseudobase mit einer Natriumnitritlösung übergossen, zunächst trat keine Umwandlung in

den gelben Körper ein; dies geschah aber, als die Flüssigkeit eben mit Salzsäure angesäuert worden war.

Für die Konstitution des gelben Betains ist eine andere Bildungsweise von Interesse, nämlich die durch mehrstündiges Erhitzen von 1.3-Dinitro-4-chlor-6-phenol mit Isochinolin im Einschmelzrohr bei 100°. Aus 1 g Dinitrochlorphenol und 1.7 g Isochinolin wurden 2.2 g gelbes Betain erhalten.

Das gelbe Betain wurde gereinigt durch Lösen in warmem Eisessig, dem zur Erhöhung der Löslichkeit einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt waren. Beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser scheidet es sich in feinen gelben Nadeln ab. In den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln ist es nicht löslich.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 90° getrocknet.

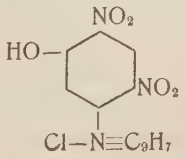
I. 0.3722 g gaben 0.7868 g CO_2 und 0.1082 g H_2O
II. 0.2154 g „ 25.9 ccm N bei 18° und 745 mm

berechnet für $C_{15}H_9N_3O_5$	gefunden	
Mgw. = 311.10	I.	II.
C 57.86	57.65	—.—
H 2.92	3,25	—.—
N 13.51	—.—	13.56

Das gelbe Betain hat große Aehnlichkeit mit dem homologen, später zu beschreibenden der Dipyridiniumreihe, es verpufft ebenso wie dieses beim Erhitzen über freier Flamme unter Feuererscheinung und Hinterlassung voluminöser Kohle, beim allmählichen Erhitzen im Schmelzröhrchen ist es bei 300° noch nicht geschmolzen.

Mit Säuren bildet das Betain gut charakterisierte farblose Salze, die sich in konzentrierten Säuren farblos lösen. Sie sind gegen absoluten Alkohol beständig, werden aber durch viel Wasser in das Betain und freie Säure gespalten.

Das Chlorid, 1.3-Dinitro-6-oxyphenyl-4-isochinoliniumchlorid



wurde erhalten durch sehr vorsichtiges Verdünnen der konzentriert salzsauren Lösung des gelben Betains mit der gleichen Menge Wasser. Hierbei fällt es in weißen Nadeln aus, die jetzt auch in konzentrierter Salzsäure schwer löslich sind.

0.5312 g gaben 0.2146 g AgCl

berechnet für $C_{15}H_9N_3O_5,HCl$	gefunden
Mgw. = 347.56	
Cl 10.20	9.98

Das Platindoppelsalz $[C_{15}H_{10}N_3O_5]_2PtCl_6$ ist von schwach rötlicher Farbe, es ist in Wasser schwer löslich, in Salzsäure löslich.

0.1145 g gaben 0.0214 g Pt

berechnet für $C_{30}H_{20}N_6O_{10}PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 1031.72	
Pt 18.88	18.69

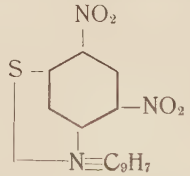
Das Nitrat wurde dargestellt durch Lösen des gelben Körpers in warmer verdünnter Salpetersäure (auf 2 Teile HNO_3 vom spez. Gew. 1.15 1 Teil Wasser). Beim Erkalten kristallisiert es in schönen, weissen Nadeln aus.

Einwirkung von Alkali auf das gelbe Betain.

Eine Spaltung des gelben Betains durch Alkali, wie sie später in der Dipyridinreihe besprochen werden wird, findet in der Diisochinolinreihe nicht statt. Vielmehr wird beim Neutralisieren der alkalisch gemachten Flüssigkeit das gelbe Betain unverändert zurückerhalten.

1 g der gelben Verbindung wurden mit 10 ccm absoluten Alkohol übergossen und dann durch Zusatz von $^n/_1$ n Natronlauge in Lösung gebracht. Zu der roten Lösung wurde jetzt das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Hierbei fällt wieder 1 g unverändertes gelbes Betain aus.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid.
Bildung des roten schwefelhaltigen Betains.



Ebenso wie Wasser wirkt auch Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Diisochinoliniumchlorids ein, in dem er es in ein rotes schwefelhaltiges Betain von der vorstehenden Konstitution und in Isochinolin spaltet.

In die verdünnte wässrige Lösung des Diisochinoliniumchlorids wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es tritt allmählich Rotfärbung und Abscheidung eines roten Körpers ein. Daneben enthält die Flüssigkeit salzsaures Isochinolin, das durch Alkali freigesetzt und deutlich am Geruch erkannt wird.

Das rote schwefelhaltige Betain ist in Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich, in kaltem Aceton schwer, in warmem etwas leichter mit roter Farbe löslich, in Eisessig kalt kaum löslich, warm löslich aber unter Zersetzung. Die Verbindung konnte nicht rein erhalten werden, da ein Umkristallisieren nicht gelang. Zur Analyse wurde daher die ursprüngliche Schwefelwasserstoffällung mit Alkohol-Aether-Chloroform resp. ein zweites Mal mit Alkohol-Aether-Aceton ausgewaschen und bei 70° im Vakuum getrocknet. Beide Male wurde der Schwefelgehalt zu niedrig gefunden.

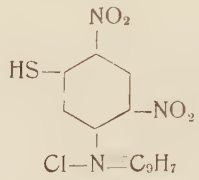
I. 0.2506 g gaben 0.1478 g $BaSO_4$
II. 0.2120 g „ 0.1298 g $BaSO_4$

berechnet für $C_{15}H_9N_3O_4S$	gefunden	
Mgw. = 327.16	I.	II.
S 9.80	8.10	8.43

Die Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit dem später zu besprechenden roten Schwefelbetain der

Dipyridinreihe, auch sie verpufft über freier Flamme erhitzt lebhaft unter Hinterlassung voluminöser Kohle. Im Schmelzröhrchen schmilzt die allerdings nicht ganz reinerhaltene Verbindung gegen 130°. Mit Säuren bildet der Körper farblose Salze, die in den Säuren verhältnismäßig schwer löslich sind und durch Wasser in das freie Schwefelbetain und freie Säure gespalten werden. Ebenso fällt Wasser aus der konzentriert salzsauren Lösung des Schwefelbetain, die übrigens nie ganz farblos ist, wieder die rote Verbindung aus.

Chlorid.



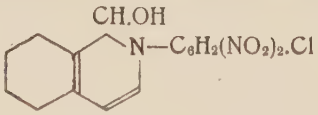
Das Salz ist recht unbeständig. Schon verdünnte Salzsäure, wasserhaltiger Alkohol, die Feuchtigkeit der Luft rufen Spaltung in das Schwefelbetain und freie Säure hervor. Daher gelang es nicht, das Chlorid rein zu erhalten. Dargestellt wurde es durch Verreiben des roten schwefelhaltigen Körpers mit Alkohol-Salzsäure. Dabei trat Umwandlung in das salzsaure Salz und teilweise Lösung ein. Aus der Lösung wurde durch Aether das Chlorid gefällt. Beim Abstreichen desselben auf dem Tonteller setzte schon Rotfärbung ein, so daß ein analysenreines Salz nicht erhalten wurde.

Bessere Resultate wurden mit dem orangefarbenen, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Platindoppelsalz $[C_{15}H_{10}N_3O_4S]_2PtCl_6$ erhalten, das aus der salzsauren Lösung des Schwefelbetains durch Platinchlorid gefällt wurde.

0.1256 g gaben 0.0229 g P

berechnet für $C_{30}H_{20}N_6O_8S_2PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 1063.84	
Pt 18.31	18.23

Die rote chlorhaltige Pseudobase.



Die rote chlorhaltige Pseudobase, welche als Pseudobase des 1.3-Dinitro-6-chlorphenyl-4-isochinoliniumchlorids aufzufassen ist, entsteht bei der Kondensation von Dinitrodichlorbenzol und Isochinolin in ätherischer Lösung neben dem Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid. Die Trennung beider Körper, die auf der Unlöslichkeit der chlorhaltigen Pseudobase in kaltem Alkohol beruht, ist schon oben beschrieben. Eine weitere Reinigung ist nicht möglich.

Die chlorhaltige Pseudobase ist ein hellroter, kristallinischer Körper, der in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich ist, sich auch in Aceton und Chloroform nur verhältnismäßig schwer löst. Zur Analyse wurde nur gut mit Wasser-Alkohol-Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen in Vakuum bei 60° analysiert. Die erhaltenen Werte stimmen nur annähernd.

0.1790 g gaben 0.3354 g CO_2 und 0.0536 g H_2O

berechnet für $C_{15}H_{10}N_3O_5Cl$	gefunden
Mgw. = 347.56	
C 51.79	51.10
H 2.90	3.35

Beim Erwärmen mit Wasser geht die Pseudobase ebenso wie die des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids in eine zweite, aufgespaltene Form über, die rotviolette Farbe hat und mit Säuren nur langsam Isochinoliniumsalze bildet. Dagegen bildet die chlorhaltige Pseudobase selbst mit verdünnten Säuren sofort farblose Isochinoliniumsalze, die sich in den Säuren nahezu farblos lösen.

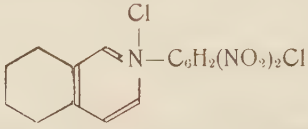
Mit primären, aromatischen Aminen (Anilin) tritt bei längerem Erwärmen die Bildung von Arylisochinoliniumverbindungen ein; daneben bildet sich aus primär entstandenen Dinitrochloranilin und Anilin ein Dinitroaminoanilinobenzol.

Mit Phenylhydrazin bildet die rote chlorhaltige Pseudobase ein braunschwarzes Phenylhydrazid, das sich durch alkoholische Salzsäure in das schon mehrmals erwähnte Anilinoisochinoliniumchlorid überführen läßt.

In viel heißem Methyl- resp. Aethylalkohol löst sich die Pseudobase mit gelbroter Farbe. Beim Erkalten kristallisieren aus der Lösung der rote Methyläther resp. der rote Aethyläther der Pseudobase wieder aus.

Salze der Pseudobase.

1.3-Dinitro-6-chlorphenyl-4-isochinoliniumchlorid.



Die Pseudobase resp. ihr Aethyläther werden mit wenig konzentrierter Salzsäure verrieben. Hierbei bildet sich eine nahezu farblose Lösung des Chlorids, die beim Eindampfen einen hellen schleimigen Rückstand läßt. Dieser Rückstand geht beim Verreiben mit wenig Wasser plötzlich in einen festen, weißen, schwerer löslichen Körper über. Kristalle konnten so aber nicht erhalten werden. Das Chlorid ist in verdünnten Säuren, Wasser und Alkohol leicht löslich. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether wieder gefällt, aber auch nur schleimig. Von einer Analyse wurde abgesehen und nur das Platindoppelsalz $(C_{15}H_9N_3O_4Cl)_2PtCl_6$ aus der wässrigen Lösung durch Platinchlorid gefällt, weißgelbliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Flocken, die beim Stehen kristallinisch werden.

I. 0.3215 g gaben 0.3943 g CO_2 und 0.0502 g H_2O
II. 0.2652 g „ 0.0479 g Pt

berechnet für $C_{30}H_{18}N_6O_8PtCl_8$		gefunden	
Mgw. = 1068.60		I.	II
C	33.69	33.45	—.—
H	1.70	1.74	—.—
Pt	18.23	—.—	18.06

1.3-Dinitro-6-chlorphenyl-4-isochinoliniumnitrat.

Zur Darstellung wird der Aethyläther mit 25prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Verreiben

erwärmt. Er geht dabei in das in Salpetersäure schwer lösliche Nitrat über, das nach dem Erkalten abfiltriert und aus nicht zu wenig heißem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, umkristallisiert wird, derbe weißgelbe octaederförmige Kristalle, die sich durch ihre wesentlich geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol von dem Chlorid unterscheiden.

0.5243 g gaben 66.7 ccm N bei 19° und 749 mm

berechnet für $C_{15}H_9N_4O_7Cl$	gefunden
Mgw. = 392 56	
N 14.23	14.40

Aether der roten chlorhaltigen Pseudobase.

Wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit der Pseudobase in Alkoholen ist die Herstellung der Aether durch Lösen der Pseudobase in heißen Alkoholen umständlich. Einfacher erhält man die Aether, indem man die Pseudobase in nicht zu viel warmen Chloroform löst und dann vorsichtig Methyl- resp. Aethylalkohol zusetzt. Beim Stehen kristallisieren der Methyl- resp. Aethyläther aus, die von Säuren ebenso wie die Pseudobase unter Bildung von Dinitrochlorphenylisochinoliniumsalzen farblos gelöst werden.

Methyläther $C_{15}H_9N_3O_4ClOCH_3$ tiefrote lange Nadeln vom Schmelzpunkt 164/65°, die in Wasser unlöslich sind, sich in viel heißem Methylalkohol lösen und durch heißen Aethylalkohol als Aethyläther gelöst werden.

0,1867 g gaben 0.3628 g Cl_2 und 0.0526 g H_2O

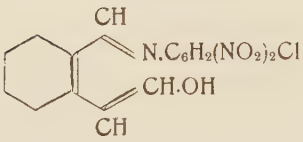
berechnet für $C_{16}H_{12}N_3O_5Cl$	gefunden
Mgw. = 361.57	
C 53.10	53,00
H 3.34	3.15

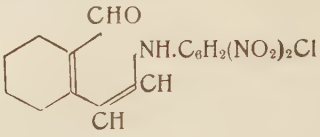
Aethyläther $C_{15}H_9N_3O_4Cl.OC_2H_5$ flache rote, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 156/57° die in Wasser schwer löslich sind, sich in heißem Aethylalkohol lösen und durch heißen Methylalkohol als Methyläther in Lösung gebracht werden.

I. 0.1680 g gaben 0.3345 g CO_2 und 0.0588 g H_2O
II. 0.1132 g gaben 0.0440 g AgCl.
III. 0.2314 g gaben 22.9 ccm N. bei 19° und 746 mm

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3O_5Cl$		gefunden	
Mgw. = 375.59	I.	II.	III.
C 54.31	54.30	—	—
H 3.76	3.91	—	—
N 11.19	—	—	11.12
Cl 9.44	—	9.61	—

Die rotviolette Form des Alkaliproduktes.





Die rotviolette Form wird aus der Pseudobase erhalten, durch längeres Erwärmen mit der 20fachen Menge Wasser im Wasserbade. Beim Umkristallisieren aus Eisessig wurden rote violettglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 168° erhalten. Die gleichen Kristalle wurden auch erhalten beim Umkristallisieren aus heißem Essigsäureanhydrid, in welchem der Körper ziemlich leicht löslich ist. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 90° getrocknet.

0.2852 g gaben 0.5396 g CO_2 und 0.0755 g H_2O

berechnet für $C_{15}H_{10}N_3O_5Cl$	gefunden
Mgw. = 347.56	
C 51.79	51.60
H 2.90	2.96

Die Verbindung hat in Aussehen und Eigenschaften große Aehnlichkeit mit dem korrespondierenden rotvioletten Körper der Dinitrophenylisochinoliniumreihe. Charakteristisch für beide ist, daß sie im Gegensatz zu den Pseudobasen durch Säuren nur ganz allmählich in Isochinoliniumsalze zurückverwandelt werden.

In Alkoholen ist die vorliegende Verbindung unlöslich, sie reagiert mit ihnen nicht unter Aetherbildung. In heißem Aceton löste sich der rotviolette Körper, Alkohole

fällen aus der Acetonlösung den Körper unverändert wieder aus und nicht die Aether der Pseudobase.

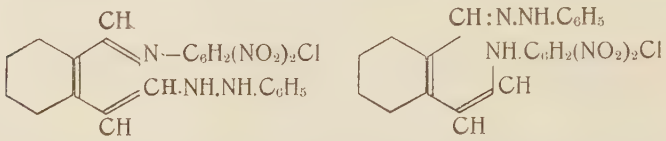
Einwirkung von Anilin auf die chlorhaltige Pseudobase.

Beim längeren Kochen der alkoholischen Lösung der Pseudobase mit Anilin bildet sich Phenylisochinoliniumchlorid. Gleichzeitig reagiert das Anilin mit dem im Kern befindlichen Chlor, so daß an Stelle des erwarteten 1.3-Dinitro-6-chlor-4-anilins ein 1.3-Dinitro-4-amino-6-anilinobenzol abgespalten wird.

2 g der Pseudobase werden fein gepulvert und mit 60 ccm Alkohol und 3 ccm Anilin 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Bald tritt vollkommene Lösung mit roter Farbe ein. Beim Erkalten scheidet sich schon ein Teil des Dinitroaminoanilinobenzols, wenn auch unrein, ab. Reiner ist der noch in Lösung befindliche Teil, der beim Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasser gelb gefällt wird. Nach dem Trocknen werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Eisessig schöne hellrote Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten. Zum Vergleich stellte ich das bisher noch nicht beschriebene Dinitroaminoanilinobenzol durch ca. 2stündiges Erwärmen von Dinitrochloranilin mit Anilin im Ueberschuß her. Das so erhaltene Präparat zeigte nach dem Umkristallisieren aus wenig Eisessig dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt 205/206°. Auch ein Gemisch beider Körper schmolz bei derselben Temperatur.

Aus der salzsauren Lösung wurde das Phenylisochinoliniumchlorid nach der früher beschriebenen Methode über das Mercuridoppelsalz erhalten und aus Alkohol-Aether gereinigt. Die zum Vergleich hergestellten Salze, nämlich das Platindoppelsalz und das Mercuridoppelsalz zeigten den richtigen Schmelzpunkt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die chlorhaltige Pseudobase, braunschwarzes Phenylhydrazid.



Die chlorhaltige Pseudobase bildet mit Phenylhydrazin ein braunschwarzes Hydrazid, das bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure das oben beschriebene Anilinoisochinoliniumchlorid gibt.

Das Phenylhydrazid, für welches eine der beiden obenstehenden Formeln in Frage kommt, wird am besten hergestellt durch einige Minuten langes Erwärmen der chlorhaltigen Pseudobase (5 g) mit Phenylhydrazin (10 g) und allmähliche Zugabe von Alkohol (50 ccm). Das Phenylhydrazid scheidet sich ab, gegebenenfalls wird nach Zugabe des Alkohols noch einmal auf dem Wasserbade erwärmt. Die Phenylhydrazinverbindung ist in warmem Aceton leicht mit dunkelroter Farbe löslich, kristallistallisierte aus der Lösung aber nicht aus. Sie ist in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich. Auch heißer Eisessig löst, aber schon unter teilweiser Zersetzung. Gereinigt wurde durch Lösen in heißem Aceton und Zugabe von Wasser, bis die auftretende Trübung eben bestehen bleibt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung dann in schwarzroten, kräftigen Kristallen ab, die sich gegen 155° zersetzen.

0.1862 g gaben 27 ccm N bei 20° und 748.5 mm

berechnet für $C_{21}H_{16}N_5O_4Cl$	gefunden
Mgw. = 437.62	
N 16.01	16.27

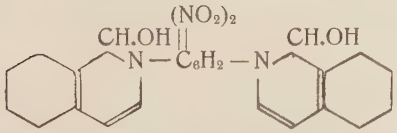
Zur Spaltung wurden 2 g Phenylhydrazid mit 20 ccm Alkohol und 4 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Aus der roten Lösung fällt Wasser ein schwarzes Oel, das aber so schlechte Eigenschaften hat, daß aus ihm kein reiner Körper erhalten werden konnte. Voraussichtlich

liegt in dem öligen Produkt ein weiteres Umsetzungsprodukt des bei der Spaltung erwarteten Dinitrochloranilins eventuell mit Phenylhydrazin vor.

Aus dem alkoholischen Filtrat wird durch vorsichtiges Eindampfen und Reinigen nach der früher beschriebenen Methode das Anilinoisochinoliniumchlorid gewonnen. Es schmilzt richtig bei 198° und zeigt auch in seinen Reaktionen volle Uebereinstimmung mit dem in der Dinitrophenylisochinoliniumreihe erhaltenen gleichen Körper.

Ferner wurden auch das Pikrat und das Platindoppelsalz hergestellt, die gleichfalls in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit den früher hergestellten Salzen übereinstimmten.

Einwirkung von Alkali auf das Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorid. Bildung der hellroten Pseudobase.



Soda und Ammoniak rufen in der verdünnten, wässrigen Lösung des Dinitrophenyldiisochinoliniumchlorids eine rotbraune Fällung hervor, die beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählich eine reine hellrote Farbe annimmt. Die Fällung durch Alkali ist fast schwarz, wird aber bei längerem Stehen auch rot. Für gewöhnlich wurde stets mit soviel verdünntem Ammoniak gefällt, daß gerade alkalische Reaktion eintrat und einen halben Tag stehen gelassen, dann abfiltriert, gut mit Wasser, Alkohol, Aether nachgewaschen und auf Tonteller getrocknet. Ein Umkristallisieren gelang nicht. Die Pseudobase löst sich in Aceton und Chloroform mit roter Farbe, kristallisiert aus den Lösungen aber nicht aus. Zur Herstellung des Analysenmaterials wurde eine Chloridlösung, die durch

Lösen des Nitrats in verdünnter Salzsäure erhalten war, mit Ammoniak gefällt und die Fällung, wie oben beschrieben, behandelt. Getrocknet wurde im Vakuum bei 80°. Die gefundenen Werte stimmen nur annähernd auf die Pseudobase.

0.2253 g gaben 0.5130 g CO_2 und 0.0906 g H_2O.

berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_6$	gefunden
Mgw. = 458.18	
C 62.86	62.10
H 3.96	4.50

Beim Versuch aus verdünntem Eisessig umzukristallisieren (auf 1 Teil Eisessig 2 Teile Wasser) trat beim Kochen der Lösung plötzlich Abscheidung des gelben Betains (s. Einleitung, Formel XLIII) ein, das zur Identifikation in sein charakteristisches salpetersaures Salz übergeführt wurde. Hier besteht Aehnlichkeit mit dem später zu besprechenden grünschwarzen Alkaliprodukt der Dipyridiniumreihe, das durch Einwirkung von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid in der Wärme in das gelbe Pyridinbetain (Formel XXXII) übergeführt wird.

Verdünnte Säuren lösen die Pseudobase unter Rückbildung von Diisochinoliniumsalzen.

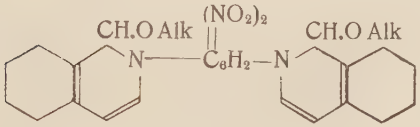
Die Ueberführung in eine zweite Form durch längeres Erwärmen mit Wasser gelang hier nicht. Durch das Erwärmen ging die Farbe allerdings von hellorangerot in hellbraun über. Die Verbindung löste sich jetzt mit dunkler Farbe in Eisessig, kristallisierte aber aus der Lösung nicht aus. Auch verdünnte Säuren lösten wieder wenigstens zum Teil unter Rückbildung von Diisochinoliniumsalzen; der unlösliche Rückstand bestand anscheinend aus schon weiter veränderten harzigen Produkten. Auch aus der Lösung in Esssigsäureanhydrid schieden sich nur geringe Mengen eines amorphen Körpers aus.

Dagegen zeigt auch diese Pseudobase die Eigenschaft mit Alkoholen unter Aetherbildung zu reagieren.

Erwärmen mit primären, aromatischen Aminen führt auch hier zu Arylisochinoliniumverbindungen.

Mit Phenylhydrazin entsteht in der Wärme ein schwarzes Hydrazid, das bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure das schon mehrfach erwähnte Anilinoisochinoliniumchlorid liefert.

Aether der Pseudobase.



Die Pseudobase löst sich in Methyl- und in Aethylalkohol mit orangeroter Farbe. Beim Erkalten scheiden sich die entsprechenden Aether als kristallinische Niederschläge aus. Um gute Kristalle zu erhalten, löst man die Pseudobase in heißem Chloroform und versetzt mit der doppelten bis dreifachen Menge Methyl- resp. Aethylalkohol. Im Laufe mehrerer Tage scheiden sich jetzt die Aether in schönen Kristallen aus. Ist die erste Abscheidung noch nicht rein genug, so wird noch einmal in Chloroform gelöst und durch Alkoholzusatz wieder die allmähliche Abscheidung des Aethers herbeigeführt. Säuren lösen die Aether farblos unter Rückbildung von Diisochinoliniumsalzen.

Der Methyläther $(NO_2)_2C_6H_2(NC_9H_7OCH_3)_2$ scheidet sich aus der Choroformlösung bei Zusatz von Methylalkohol in tiefroten langen Nadeln aus. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, zwischen 180 und 190° zersetzt er sich unter Schwarzfärbung und — besonders bei raschem Erhitzen — unter Aufblähen.

Ueber freier Flamme verpufft er ziemlich heftig unter Hinterlassung amorpher Kohle.

0.1557 g gaben 0.3640 g CO_2 und 0.0668 g H_2O

berechnet für $C_{26}H_{22}N_4O_6$	gefunden
Mgw. = 486.21	
C 64.17	63.76
H 4.56	4.80

Der Aethylaether $(NO_2)_2C_6H_2(NC_9H_7OC_2H_5)_2$ bildet, in der gleichen Weise dargestellt, feine rote Nadeln. Um ihn rein zu erhalten, muß mehrmals aus Chloroform-Aethylalkohol umkristallisiert werden. Er schmilzt bei 172° zu einer schwarzen, dicken Flüssigkeit, auch er verpufft über freier Flamme heftig.

0.3247 g gaben 0.7763 g CO_2 und 0.1480 g H_2O

berechnet für $C_{28}H_{20}N_4O_6$	gefunden
Mgw. = 514.24	
C 65.34	65.20
H 5.09	5.10

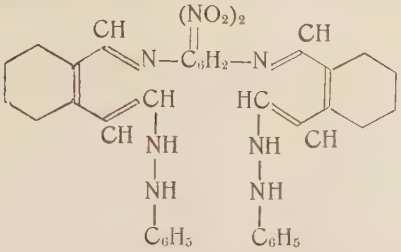
Einwirkung von Anilin auf die Pseudobase.

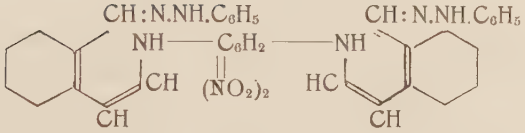
Die längere Einwirkung von Anilin führt auch in dieser Reihe zum Phenylisochinoliniumchlorid. Zwischenprodukte konnten auch hier nicht erhalten werden, besonders auch keine dem salzsauren Dianilid der Pyridinreihe analogen Verbindungen.

3 g der Pseudobase wurden mit 75 ccm Alkohol und 5 ccm Anilin 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der rötlichen Lösung fällte Wasser 1 g eines rötlichgelben, unreinen Produktes, das sich in Eisessig ziemlich leicht löste, rein wurde es nicht erhalten. Das erwartete Dinitrophenylendiamin scheint in ihm aber nicht vorzuliegen.

Aus dem Filtrat wurde das Phenylisochinoliniumchlorid auf dem früher beschriebenem Wege gewonnen und durch fraktionierte Fällung aus Alkohol und Aether gereinigt. Es wurden 0.3 g in feinen weißen Nadeln erhalten, ferner noch 0.5 g weniger rein. Zur Identifikation wurden das Pikrat und das Platindoppelsalz dargestellt, die den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Bildung der schwarzen Phenylhydrazin-Verbindung.





Phenylhydrazin führt sowohl die Pseudobase, als wie auch die Diisochinoliniumsalze in ein schwarzes Phenylhydrazid über, dessen Konstitution einer der beiden obigen Formeln entsprechen muß. Am reinsten entsteht es aus der alkoholischen Diisochinoliniumchloridlösung in der Wärme.

2 g Dinitrophenyldiisochinoliniumnitrat wurden mit ganz wenig konzentrierter Salzsäure verrieben und dadurch in das Chlorid übergeführt, darauf in 30 ccm Aethylalkohol warm gelöst, 3 ccm Phenylhydrazin zugegeben und erwärmt. Nach einigen Minuten tritt plötzlich Abscheidung des Phenylhydrazids in schwarzbraunen, kompakten Kristallen ein. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, auch in warmem Aceton löst sie sich nicht. Gereinigt wurde durch Auskochen mit warmem Aceton. Der Rückstand ist jetzt vollkommen schwarz.

Zur Analyse wurde bei 80° getrocknet.

0.1603 g gaben 24.9 ccm N bei 16° und 745.4 mm

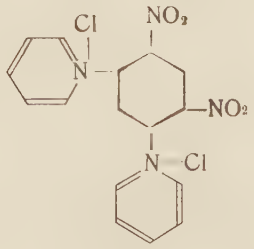
berechnet für $C_{36}H_{30}N_8O_4$	gefunden
Mgw. = 638.31	
N 17.56	17.68

Die Spaltung der Phenylhydrazinverbindung erfolgte in analoger Weise wie die der früher beschriebenen Hydrazide durch längeres Kochen mit der 10fachen Menge Aethylalkohol und der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure. Aus der Lösung scheidet Wasser einen dunklen unreinen Körper ab, der sich in Eisessig leicht löst. Das vermutete Dinitrophenylendiamin liegt in ihm aber wahrscheinlich nicht vor.

Aus dem alkoholischen Filtrat wird durch vorsichtiges Eindampfen nach der früher beschriebenen Methode das Anilinoisochinoliniumchlorid gewonnen, das durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol-Aether gereinigt wurde. Es zeigte die ihm eigenen charakteristischen Reaktionen. Die zum Vergleich hergestellten Salze, das Pikrat und das Platindoppelsalz gleichen ebenso den früher hergestellten und beschriebenen, sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt.

C. Einwirkung von Pyridin auf 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol. Reihe des 1.3-Dinitrophenyl-4.6-dipyridiniumchlorids.

1.3-Dinitrophenyl-4.6-dipyridiniumchlorid.



Die Darstellung des Dinitrophenyldipyridiniumchlorids aus Dichlordinitrobenzol und Pyridin ist schon von Reitzenstein und Rothschild[1]) ausgeführt worden.

1) J. pr. 73, 269 (1906).

Sie erhielten das Dipyridiniumsalz durch Kondensation der beiden Komponenten in der Wärme ohne Lösungsmittel. Daneben entstand eine größere Menge des gelben chlorfreien Körpers (siehe nächstes Kapitel).

Die Entstehung des gelben Körpers wird fast vollkommen vermieden und ein reineres Salz erhalten, wenn die Kondensation in der Kälte ohne Lösungsmittel stattfindet. Am besten gelingt die Darstellung bei Gegenwart von etwas Wasser.

10 g Dinitrodichlorbenzol werden unter Wasserkühlung mit 15 ccm Pyridin übergossen und gerührt bis alles in Lösung gegangen ist, und dann $^1/_2$—1 ccm Wasser zugesetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet, man zerdrückt den Kristallkuchen, reibt mit etwas Alkohol an, saugt ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Aether nach und trocknet. Ausbeute 18 g. Das so erhaltene Produkt ist gelblich oder bräunlich gefärbt, zu den meisten Versuchen aber ausreichend rein. Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Tierkohle kann man die färbenden Beimengungen leicht entfernen und die Lösung dann verwenden. Soll das Salz ganz rein sein, so muß wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

Das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid kristallisiert in gut ausgebildeten, fast farblosen, anscheinend monoklinen Prismen. Im Wasser ist es leicht löslich, nicht ganz so leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

I. 0.1479 g gaben 0.2421 g CO_2 und 0.0538 g H_2O
II. 0.2544 g „ 28.9 ccm N bei 12.5° und 747.4 mm
III. 0.1456 g „ 0.0960 g AgCl
IV. 0.1506 g „ 0.1004 g AgCl

berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_4Cl_2,2H_2O$		gefunden		
Mgw. = 431.06	I.	II.	III.	IV.
C 44.54	44.64	—	—	—
H 3.74	4.07	—	—	—
N 13.00	—	13.16	—	—
Cl 16.45	—	—	16.30	16.48

Eine Bestimmung des Kristallwassergehalts wurde auf verschiedenem Wege versucht, zunächst durch Trocknen im Vakuum bei 80—90°, wobei aber schon erhebliche Zersetzung des Salzes eintrat, dann im trocknen Wasserstoffstrom bei 70—80°.

4.1468 g verloren 0.1508 g H_2O = 3.63 %, was annähernd einem Mol. H_2O entspricht (ber. 4,17 %).

Als die Temperatur jetzt auf 90° erhöht wurde, trat Gelbfärbung des bis dahin weißen Salzes ein.

Das so getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

I. 0.2019 g gaben 0.3384 g CO_2 und 0.0618 g H_2O
II. 0.3763 g „ 44,1 ccm N bei 16.3° und 761 mm
III. 0.2033 g „ 0.1388 g AgCl

	berechnet für $1H_2O$	gefunden		
		I.	II.	III.
C	46.49	45.71	—	—
H	3.39	3.42	—	—
N	13.56	—	13.56	—
Cl	17.19	—	—	16.96

Das wasserhaltige Salz[1]) zersetzt sich in der Tat sehr leicht, unter Abspaltung von Pyridin und Salzsäure entsteht die gelbe betainartige Verbindung (Einleitung Formel XXXII). Die Zersetzung erfolgt langsam schon bei Temperaturen gegen 100°, rasch beim Erhitzen auf 140—150°, ohne daß ein eigentliches Schmelzen stattfindet. Erhitzt man plötzlich auf 155—160°, so tritt die Zersetzung unter Aufschäumen ein.

Auch in wässriger Lösung zersetzt sich das Salz, erwärmt man die Lösung, so färbt sie sich gelb und beim Eindampfen scheidet sich etwas der gelblichen Verbindung aus; durch mehrmaliges Eindampfen läßt sich eine fast vollständige Zersetzung herbeiführen. Viel beständiger ist das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung, Zusatz von etwas Wasser oder von

1) Das wasserfreie Salz habe ich überhaupt nicht darstellen können. Bei der Einwirkung von über Aetzkali getrocknetem Pyridin auf trocknes Dinitrodichlorbenzol in geschlossenem Rohr bei gewöhnlicher Temperatur entstand in erheblicher Menge die gelbe Verbindung. Daneben ist jedenfalls wasserfreies Salz entstanden, das aber beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in das wasserhaltige überging.

Salzsäure beschleunigt die Spaltung. Sehr glatt erfolgt die Zersetzung schon in der Kälte, wenn die wässrige Lösung des Salzes mit Natriumnitrit versetzt wird, weniger energisch wirkt Natriumacetat.

Beim Erwärmen mit Anilin tritt rasch Zersetzung des Dipyridiniumsalzes ein. Zunächst entstehen ein Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid neben salzsaurem Dianilid, die bei weiterem Erwärmen in Dinitrophenylendiamin und Phenylpyridiniumchlorid übergehen (siehe den allgemeinen Teil und unten).

Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkali und gegen Ammoniak; setzt man zu der wässrigen Lösung des Salzes etwas Alkali, so tritt Violettfärbung und Abscheidung einer braunschwarzen Verbindung ein, die bei weiterem Zusatz von Alkali schwarzgrün wird. Viel deutlicher erfolgen diese Farbumschläge bei Anwendung von Soda oder von Ammoniak. Auf Zusatz von Säure tritt Rotfärbung ein (vergl. die Einleitung und unten).

Bichromat. Die Darstellung erfolgte in wässriger Lösung, es fiel ein goldgelbes kristallinisches Salz, das aus heißem Wasser in schönen goldgelben glänzenden Blättchen kristallisierte. Ueber freier Flamme erhitzt, verpufft das Salz heftig, im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich allmählich unter Dunkelwerden, ohne zu schmelzen.

Pikrat. In der alkoholischen Dipyridiniumchloridlösung fällt eine alkoholische Pikrinsäurelösung einen leuchtend gelben kristallinischen Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich ist. Umkristallisiert wird aus heißem Wasser, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 227°.

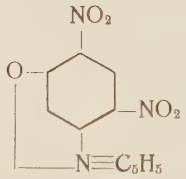
Mercuridoppelsalz. Eine wässrige Mercurichloridlösung fällt einen weißen flockigen Niederschlag, der sehr vorsichtig in heißem Wasser gelöst wurde, um eine beim Kochen leicht entstehende Zersetzung zu vermeiden. Beim Erkalten kristallisieren kleine sternförmig vereinigte Nädelchen, die hellorange gefärbt sind, aus. Sie schmelzen bei 226°.

Platindoppelsalz $(NO_2)_2C_6H_2.(NC_5H_5)_2PtCl_6$. In alkoholischer resp. in wässriger Lösung fällt Platinchlorid einen weißen flockigen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Gereinigt wurde durch Auskochen mit Wasser. Schwach orangegelbes kristallinisches Pulver, das bei 230° schmilzt.

0.3081 g gaben 0.0823 g Pt

berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_4PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 731.65	
Pt 26,63	26.71

Hydrolytische Spaltung des 1.3-Dinitrophenyl-4.6-Dipyridiniumchlorids; gelber, betainartiger Körper.



Wie im allgemeinen Teil besprochen ist, spaltet Wasser das Dipyridiniumchlorid in einen gelben Körper von obenstehender, betainartiger Struktur und in Pyridin. Das gelbe Betain entsteht regelmäßig, wenn die Kondensation von Dinitrodichlorbenzol und Pyridin zum Dipyridiniumchlorid in der Wärme erfolgt, als Nebenprodukt. Am reinsten wird es aus dem Dipyridiniumchlorid mit Natriumnitrit dargestellt.

Man löst das Dipyridiniumsalz in 10 Teilen Wasser, setzt die gleiche Menge Natriumnitrit in 10 Teile Wasser gelöst hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Abscheidung beginnt bald und ist im Verlauf einiger Stunden beendet. Ausbeute 90% der berechneten.

Auch durch Einwirkung von Pyridin auf 1.3-Dinitro-4-chlor-6-phenol läßt sich das Betainderivat erhalten. Man erhitzt mit überschüssigem Pyridin einige Stunden lang auf 100°, läßt erkalten und wäscht das Produkt mit Alkohol aus. Die Ausbeute ist gut.

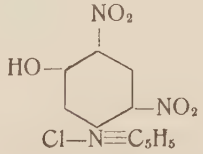
Auf die oben angegebene Weise mit Nitrit dargestellt, bildet das Betain schöne gelb glänzende Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung und Abscheidung sehr voluminöser Kohle. In den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln ist es nicht löslich, aus heißem Eisessig läßt es sich umkristallisieren, man erhält gelbe glänzende Nadeln; verdünnte Mineralsäuren lösen unter Bildung farbloser Salze. Aus nicht zu stark saurer Lösung fällt das Betain bei Zusatz von Wasser in feinen, gelben Nadeln wieder aus.

I. 0.1681 g gaben 0.3120 g Cl_2 und 0.0436 g H_2O
II. 0.1407 g „ 20.5 ccm N bei 18° und 745.3 mm

berechnet für $C_{11}H_7N_3O_5$	gefunden	
Mgw. = 261.08	I.	II.
C 50.47	50.62	—
H 2.87	2.90	—
N 16.06	—	16.42

Salze der Betainverbindung. Die gelbe Verbindung bildet gut charakterisierte, farblose Salze, welche man leicht durch Lösen der Verbindung in mäßig konzentrierter Säure und Fällen mit absolutem Alkohol erhalten kann. Von Wasser werden die Salze sofort zerlegt, gegen absoluten Alkohol sind sie beständig.

1.3-Dinitro-6-oxyphenyl-4-pyridiniumchlorid.



Es bildet, aus verdünnter (20%) Salzsäure umkristallisiert, dicke weiße Nadeln oder Blättchen.

0.3085 g gaben 0.1512 g AgCl

berechnet für $C_{11}H_8N_3O_5Cl$	gefunden
Mgw. = 297.53	
Cl 11.91	12.12

Mit Kaliumbichromat entsteht in der sauren Lösung des Chlorids ein gelber kristallinischer Niederschlag vom Bichromat, auf Zusatz von Platinchlorid scheidet

sich das Platindoppelsalz $(C_{11}H_8N_3O_5)_2PtCl_6$ als gelblicher flockiger Niederschlag, der langsam rötlich und kristallinisch wird, aus. Aus heißer, verdünnter Salzsäure kristallisiert es in kleinen rötlichen Nadeln.

0.2649 g gaben 0.0550 g Pt

berechnet für $C_{22}H_{16}N_6O_{10}PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 931.66	
Pt 20.91	20.76

Das Nitrat $C_{11}H_8N_3O_5,NO_3$ kristallisiert aus heißer verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) in weißen glänzenden Blättchen, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

0.1132 g verbrauchten 3.57 ccm 1/10 n Natronlauge

berechnet	gefunden
HNO_3 19.45	19.87

Das Sulfat $C_{11}H_8N_3O_5.HSO_4$. bildet aus verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure, 2 Vol. Wasser) umkristallisiert glänzende, weiße Blättchen oder Nadeln.

0.2574 g gaben 0.1676 g $BaSO_4$

berechnet	gefunden
H_2SO_4 27.31	27.35

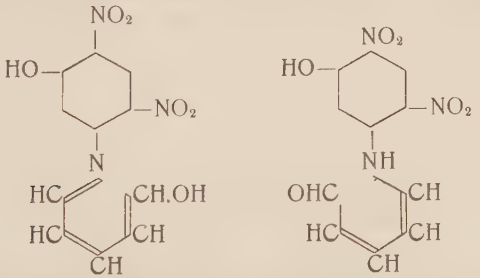
Einwirkung von Salzsäure, Spaltung in Dinitroresorcin und Pyridin.

Die gelbe Verbindung wird wenn auch schwierig bei genügend hoher Temperatur durch wässrige Salzsäure in Dinitroresorcin und Pyridin gespalten. Eine vollständige Aufspaltung in dem angegebenen Sinne hat sich nicht erreichen lassen, weder mit verdünnter, noch mit konzentrierter Salzsäure. Entweder geht die Reaktion zu weit, oder es bleibt ein großer Teil unverändert. Die besten Resultate wurden mit 20prozent. Salzsäure erhalten; auf 1 g der betainartigen Verbindung wendet man 10 ccm Säure an und erhitzt im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 170°. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Dinitroresorcin abfiltriert und aus Essigäther umkristallisiert. Ganz rein erhält man es aber nicht, da gleichzeitig in kleiner Menge Dinitrochlorphenol entsteht, von dem das Dinitroresorcin schwer zu befreien ist. Der Schmelzpunkt lag bei 201° statt bei 212°. Daß aber Dinitroresorcin entstanden ist, unterliegt keinem Zweifel.

Geht man bei der Einwirkung von Salzsäure über 180° hinaus, so tritt Verkohlung ein.

Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Spaltung in Dinitrochlorphenol und Pyridin. Wird zur Spaltung des gelben Körpers an Stelle von wässriger Salzsäure Eisessig-Salzsäure verwendet, so verläuft sie in der Weise, daß neben Pyridin nicht Dinitroresorcin sondern Dinitrochlorphenol entsteht. Auch hier ist die Zersetzung keine vollständige. Man erhitzt die gelbe Betainverbindung mit 10 Teilen Eisessig-Salzsäure einige Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150°, verdünnt mit Wasser, filtriert das Ausgeschiedene ab und zieht mit verdünnter Salzsäure aus. Das Dinitrochlorphenol (0.3 g. aus 1 g gelbem Körper) bleibt ungelöst, nach Schmelzpunkt (91°) und Eigenschaften stimmt es vollständig mit einem aus Dinitrodichlorbenzol hergestellten Präparat überein. Das Pyridin ist in der essig-salzsauren Lösung enthalten und kann leicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Alkali auf die gelbe betainartige Verbindung. Roter Körper $C_{11}H_9N_3O_6$.



Alkali wirkt auf die saure Lösung des gelben Körpers ein unter Aufspaltung des Pyridinringes. Es scheidet sich ein orangegelbes Alkalisalz ab, das durch Säuren in einen roten Körper verwandelt wird, dem eine der beiden oben angegebenen Konstitutionen zukommen muß.

Die gelbe Betainverbindung wird in 20 Teilen $^2/_1$ n Salzsäure in der Wärme gelöst, die Lösung erkalten

gelassen und dann nach und nach mit $^2/_1$ n Natronlauge im Ueberschuß — etwa 40 Teile — versetzt. Zuerst scheidet sich die gelbe Verbindung fein verteilt ab, sobald aber Alkali vorwaltet beginnt die Zersetzung und das orangegelbe Natronsalz der roten Verbindung scheidet sich in dicken Flocken ab. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht zu erkennen, man rührt noch kurze Zeit durch und säuert dann mit Salzsäure an, wodurch das Ganze in einen dicken roten Brei übergeht. Der Körper wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton etwas getrocknet, dann mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt und kurze Zeit in siedendem Wasser erhitzt, wobei er in den kristallinischen Zustand übergeht. Die Ausbeute ist gut und die Verbindung ausreichend rein. Nebenprodukte entstehen nicht. Man kann auch das orangegelbe Natriumsalz direkt absaugen, mit etwas Wasser waschen und dann mit Eisessig erhitzen.

Die Verbindung bildet glänzende, feurig rote Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Kleine Mengen lassen sich aus Eisessig umkristallisieren, doch ist hierbei Vorsicht geboten und längeres Kochen zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt. Die Lösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

I. 0.1094 g gaben 0.1890 g CO_2 und 0.0360 g H_2O
II. 0.1468 g „ 19,1 ccm bei 17° und 740 mm

berechnet für $C_{11}H_9N_3O_6$		gefunden	
Mgw. = 279.1		I.	II.
C	47.30	47.11	—
H	3.25	3.68	—
N	15.06	—	14.64

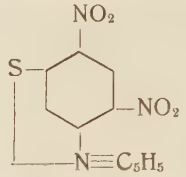
Mit Alkali bildet der rote Körper ein orangegelbes, schwer lösliches Alkalisalz; verdünnte Salzsäure spaltet unter Bildung von Dinitroamidophenol, Eisessig-Salzsäure regeneriert die gelbe Betainverbindung. Anilin führt unter Spaltung Bildung des Dianilids herbei.

Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Rückbildung der Betainverbindung. Der rote Körper wird mit Eisessig-Salzsäure im geschlossenen Rohr kurze Zeit auf 100° erhitzt; er geht in Lösung und diese bleibt auf Zusatz von etwas Wasser klar, scheidet aber, mit Ammoniak versetzt, sofort die gelbe Verbindung ab.

Einwirkung von wässriger Salzsäure. Abspaltung von Dinitroamidophenol. Man rührt die rote Verbindung mit 20 Teilen Wasser an, setzt das gleiche Volum konzentrierter Salzsäure zu und erhitzt, bis die Farbe der Lösung gelblich geworden und sich in reichlicher Menge ein gelblicher Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert, in Alkali gelöst, wieder ausgefällt und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die erhaltenen Kriställchen schmolzen bei 224°, denselben Schmelzpunkt zeigte ein zum Vergleich hergestelltes Präparat; eine Mischung beider schmolz ebenfalls bei 224°.

Einwirkung von Anilin. Man erwärmt die rote Verbindung unter Zusatz von Alkohol mit überschüssigem Anilin, bis alles mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen ist, und setzt dann verdünnte Salzsäure zu. Der rote Niederschlag wird getrocknet und mit Methylalkohol ausgekocht. Das salzsaure Dianilid geht in Lösung und kann leicht in den charakteristischen roten Nadeln erhalten werden. Das Dinitroamidophenol bleibt ungelöst, man löst es in Alkali, fällt mit Salzsäure und kristallisiert aus Eisessig um. Die erhaltenen Kriställchen schmolzen bei 222° (vergl. auch die Einleitung).

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das 1.3-Dinitrophenyl-4.6-dipyridiniumchlorid. Bildung des schwefelhaltigen Betains.



Aehnlich wie Wasser das Dipyridiniumchlorid in das gelbe Betain und Pyridin spaltet, so ruft auch Schwefelwasserstoff eine Spaltung hervor und zwar in Pyridin und einen roten schwefelhaltigen Körper, der in seiner Konstitution ganz dem gelben Betain gleicht, nur daß das Betainsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist.

In die Lösung von 1 g Dipyridiniumchlorid in 50 ccm Alkohol resp. in 50 ccm Wasser wird Schwefelwasserstoff im Ueberschuß eingeleitet. Die Lösung färbt sich rötlich und nach einiger Zeit fallen rote bis orangerote Flocken aus. Die Flüssigkeit enthält das abgespaltene Pyridin als salzsaures Salz, das durch den deutlich auftretenden Geruch beim Alkalischmachen nachgewiesen werden kann.

Die Fällung wird zur Reinigung in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Das schwefelhaltige Betain bildet schöne, tiefrote Kristalle. Es ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Ueber freier Flamme erhitzt, verpufft es plötzlich unter Hinterlassung voluminöser Kohle. Beim allmählichen Erhitzen im Schmelzröhrchen ist bis 300° noch kein Schmelzen eingetreten.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

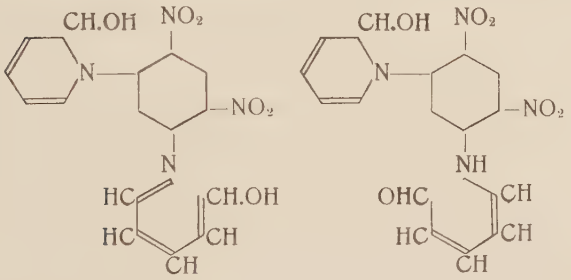
I. 0.2650 g gaben 0.4655 g CO_2 und 0.0630 g H_2O
II. 0.2273 g „ 0.1888 g $BaSO_4$

berechnet für $C_{11}H_7N_3O_4S$		gefunden	
Mgw. = 277.14		I.	II.
C	47.63	47.91	—
H	2.54	2.66	—
S	11.57	—	11.41

Charakteristisch für den roten schwefelhaltigen Körper ist, daß er ebenso wie das gelbe Betain mit Säuren farblose Salze bildet, die durch Wasser wieder in den roten Körper und freie Säure gespalten werden.

Dargestellt wurde das Chlorid $(NO_2)_2C_6H_2(SH)NC_5H_5Cl$ durch Lösen des roten Körpers in Alkohol-Salzsäure und Fällen durch vorsichtigen Aetherzusatz. Das Salz bildet lange weiße Nadeln.

Einwirkung von Alkali auf das 1.3-Dinitrophenyl-4.6-dipyridiniumchlorid. Bildung der schwarzgrünen Verbindung $C_{10}H_{14}N_4O_6$.



Man stellt die Verbindung am besten mit Ammoniak oder auch mit Soda her, da Alkali leicht Nebenreaktionen hervorrufen kann. Das Dipyridiniumchlorid wird in 20 Teilen Wasser gelöst und nach und nach verdünntes Ammoniak in geringem Ueberschuß zugesetzt. Der Zusatz von Ammoniak ruft sofort violette Färbung hervor, die aber bald verschwindet, während sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abscheidet; setzt man von neuem Ammoniak zu, so tritt wieder vorübergehend Violettfärbung ein und dieses wiederholt sich so lange, als unveränderte Substanz vorhanden ist. Sowie die Violettfärbung aufhört, ist die Reaktion beendet, der Niederschlag hat seine dunkelviolette Farbe verloren und zeigt einen grünen Schimmer. Man filtriert, wäscht mit Wasser gut aus, bringt auf Ton

und trocknet schließlich im Vakuum. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Die Verbindung ist fast schwarz mit einem deutlichen grünen Schimmer, sie hat ein kristallinisches Ansehen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich, mit Säuren auch mit Essigsäure bildet sie tiefrote Salze.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet, die erhaltenen Zahlen sind nur annähernd.

0.1702 g gaben 0.3388 g CO_2 und 0.0644 g H_2O

	berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_6$	gefunden
	Mgw. = 358.14	
C	53.62	54.29
H	3.94	4.23

Mit Eisessig-Salzsäure läßt sich die schwarzgrüne Verbindung, wenn auch nicht glatt, wieder in das Dipyridiniumsalz überführen, man erhitzt einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 100°.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die C_5-Kette abgespalten, es entsteht Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid. Mit Anilin reagiert die schwarzgrüne Verbindung wie das Dipyridiniumchlorid, es entsteht das Dianilid. Mit Phenylhydrazin bildet sie ein schwarzes Phenylhydrazid.

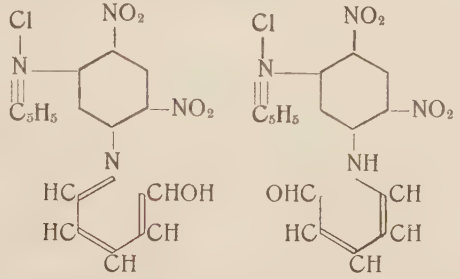
Mit Alkoholen findet keine Aetherbildung statt, auch nicht wenn der Körper in geschlossenem Rohr mit der 10fachen Menge Methyl- resp. Aethyl-Alkohol auf 100° erhitzt wird. Ebensowenig wurde durch Fällen der warmen, methylalkoholischen Lösung des Dipyridiniumchlorid mit konzentriertem Ammoniak ein Methyläther erhalten.

Mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid geht die schwarzgrüne Verbindung in das gelbe Betainderivat über. Man kocht mit 10 Teilen des Gemisches (gleiche Volumina), die rote Farbe der Lösung verschwindet bald und das Betainderivat scheidet sch plötzlich ab.

Salze der Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_6$. Die Konstitution dieser eigenartigen Salze ist bereits in der Einleitung besprochen worden, sie sind ausgezeichnet durch eine tiefrote Farbe.

Zur Darstellung bringt man die frisch gefällte und ausgewaschene Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_6$ mit den verdünnten Säuren ($^2/_1$ n) zusammen; sie scheiden sich als rote kristallinische Niederschläge ab, die mit verdünnter Säure und dann mit Alkohol ausgewaschen werden. Dargestellt sind so Chlorid, Bromid und Nitrat.

Chlorid.



Tief rotes kristallinisches Pulver, merklich löslich mit gelbroter Farbe in Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Salz teilweise wieder ab, bisweilen in schönen, roten Kriställchen. Von Alkohol wird es nicht gelöst.

0.1638 g gaben 0.0595 g AgCl

berechnet für $C_{16}H_{13}N_4O_5Cl$	gefunden
Mgw. = 376.59	
Cl 9.41	8.98

Die Lösung des Chlorids gibt mit Kaliumdichromat und mit Quecksilberchlorid schöne rote Niederschläge; mit Platinchlorid entsteht ein ziegelrotes Platindoppelsalz, welches der Formel $(C_{16}H_{13}N_4O_5)_2PtCl_6$ entspricht.

0. 2797 g gaben 0.0505 g Pt

berechnet für $C_{32}H_{26}N_8O_{10}PtCl_6$	gefunden
Mgw. = 1089.78	
Pt 17.88	18.06

Bromid $C_{16}H_{13}N_4O_5Br$, gleicht dem Chlorid, ist aber etwas weniger löslich.

0.2076 g gaben 0.0920 g AgBr

berechnet für $C_{16}H_{13}N_4O_5Br$	gefunden
Mgw. = 421.10	
Br 18.99	18.86

Nitrat $C_{16}H_{13}N_4O_5,NO_3$, rotes kristallinisches Pulver, in Wasser nur wenig löslich, in salpetersäurehaltigem Wasser fast unlöslich. Verpufft heftig beim Erhitzen.

0.2984 g gaben 45.9 ccm N bei 19° und 737.6 mm

berechnet für $C_{16}H_{13}N_5O_8$	gefunden
Mgw. = 403.15	
N 17.37	17.07

Einwirkung von Aminen auf das 1.3-Dinitrophenyl-4.6-dipyridiniumchlorid.

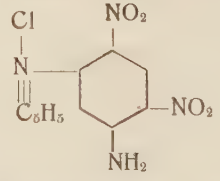
Aliphatische Amine wirken genau so ein, wie Alkali. Zum Versuch diente Methylamin. Eine 30prozentige wässrige Methylaminlösung fällte aus der wässrigen Dinitrophenyldipyridiniumchloridlösung das grünschwarze Alkaliprodukt, das nach kurzem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und noch feucht durch Uebergießen mit einigen Tropfen konz. Salzsäure in das rote Chlorid übergeführt wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde getrocknet, zuletzt im Vakuum bei 40°.

0.8646 g gaben 0.3224 g AgCl

berechnet für $C_{16}H_{13}N_4O_5Cl$	gefunden
Mgw_s = 376.59	
Cl 9.41	9.22

In anderer Weise reagieren die Arylamine wie Anilin mit dem Dinitrophenyldipyridiniumchlorid. Bei kurzer Einwirkung reagiert nur eine Pyridingruppe, es bildet sich neben salzsaurem Dianilid ein Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid. Dauert die Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid länger an, so erfolgt eine Spaltung beider Produkte, indem, wie im allgemeinen Teil näher besprochen ist, Dintrophenylendiamin und Phenylpyridiniumchlorid entsteht.

1.3-Dinitro-4-aminophenyl-6-pyridiniumchlorid.



Durch kurze Einwirkung von Anilin auf das Dinitrophenyldipyridiniumchlorid entsteht, wie oben

erwähnt, ein Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid neben dem salzsauren Dianilid. Die Reaktion kann sowohl in alkoholischer Lösung als wie bei Abwesenheit von Alkohol erfolgen. Ich gebe speziell die Resultate in alkoholischer Lösung an, weil Reitzenstein und Rothschild[1]) unter ganz ähnlichen Bedingungen schon eine weitere Spaltung nämlich in Dinitrophenylendiamin und salzsaures Dianilid erhalten haben wollen.

5 g Dinitrophenyldipyridiniumchlorid werden in 25 ccm Aethylalkohol gelöst und dazu in der Wärme auf dem Wasserbade 10 ccm Anilin zugegeben. Die Lösung, die sich sofort rot färbt, wird noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei scheidet sich ein Brei von roten Nädelchen ab, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Es liegt, wie auch Reitzenstein und Rothschild beobachteten, ein Gemenge eines rotvioletten und eines gelben Körpers vor. Die Trennung geschieht am einfachsten dadurch, daß mit Wasser ausgezogen wird, wobei das gelbe Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid in Lösung geht, während der rotviolette Körper, das salzsaure Dianilid zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung, die auf dem Wasserbade eingeengt wurde, kristallisiert beim Erkalten das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid aus (2.4 g = 70%).

Die Ausbeute an salzsaurem Dianilid betrug 2.5 g = 86% der berechneten Menge. Zur Identifikation wurde es nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert, es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 142°.

Die äthylalkoholische Mutterlauge enthält noch etwas salzsaures Dianilid und etwas Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid, aber nur so wenig, daß die Durcharbeitung nicht lohnt.

---

1) J. pr. 73, 273 (1906)

Das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid kann noch auf einem anderen Wege dargestellt werden, nämlich durch Zersetzung des grünschwarzen Alkaliproduktes mit wässriger Salzsäure.

Die grünschwarze Verbindung wird in 30 Teilen $^2/_1$ n Salzsäure gut verteilt und langsam zum Sieden erhitzt. Man erwärmt am besten zunächst im Wasserbade und kocht erst gegen Ende der Reaktion einmal auf. Die anfangs rötliche Lösung nimmt allmählich eine bräunliche Farbe an, während sich schwarze kohlige Produkte abscheiden und ein Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe der sauren Lösung nicht mehr durch Ammoniak gefällt, sondern nur noch bräunlich gefärbt wird. Man filtriert, schüttelt mit Tierkohle und fällt nach dem Erkalten die jetzt gelbliche Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid, welche so lange zugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert, gewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid in Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Glänzende hellgelbe Nadeln, die sich beim Stehen zu dicken, etwas dunkleren Prismen zusammensetzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel und schmilzt unter Aufschäumen bei 230—235° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

I. 0.1376 g gaben 0.2226 g CO_2 und 0.0422 g H_2O
II. 0.2308 g „ 38 ccm N bei 15° und 742 mm
III. 0.1840 g „ 0.0856 g AgCl

berechnet für $C_{11}H_9N_4O_4Cl$		gefunden		
Mgw. = 296.55		I.	II.	III.
C	44.51	44.12	—	—
H	3.06	3.43	—	—
N	18.90	—	18.73	—
Cl	11.95	—	—	11.51

Das Platindoppelsalz $[C_{11}H_9N_4O_4]_2PtCl_6$ scheidet sich aus der heißen, wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid in schönen goldglänzenden schwach rotgelben Blättchen ab.

I. 0.1687 g gaben 0.1740 g CO_2 und 0.0316 g H_2O
II. 0.3505 g „ 0.0733 g Pt

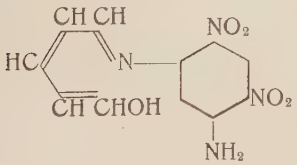
berechnet für $C_{22}H_{18}N_8O_8PtCl_6$		gefunden	
Mgw. = 929.7		I.	II.
C	28.40	28.13	—
H	1.95	2.09	—
Pt	20.95	—	20.91

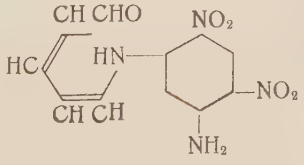
In seinem Verhalten gleicht das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid dem früher von Zincke untersuchten Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Durch Alkali wird der noch vorhandene Pyridinring aufgespalten, es bildet sich ein rotes Alkaliprodukt, das dem schon beschriebenen roten Körper gleicht, der aus dem Betainderivat durch Alkali entsteht. Nur steht hier an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Aminogruppe.

Anilin wirkt auf das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid ein, indem es zunächst eine Spaltung in Dinitrophenylendiamin und salzsaures Dianilid hervorruft. Beim längeren Erwärmen mit Anilin geht die Reaktion weiter bis zur Bildung des Phenylpyridiniumchlorids neben Dinitrophenylendiamin.

Einwirkung von Alkali auf das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid.
Bildung eines roten Spaltungsproduktes.





Die wässrige Lösung des Dinitroaminophenylpyridiniumchlorids wird von Soda und Ammoniak nur gefällt, wenn zie konzentriert ist. Alkalien wirken dagegen auch auf verdünnte Lösungen unter Bildung eines

Spaltungsproduktes von der obigen Konstitution ein, das als Aminoderivat des früher von Zincke erhaltenen roten Alkaliproduktes des Dinitrophenylpyridiniumchlorid anzusehen ist.

Zunächst entsteht beim Zusatz von $^2/_1$ n Natronlauge zur wässrigen Lösung des Dinitroaminophenylpyridiniumchlorids eine graubraune, unansehnliche Fällung, die sich aber beim Versetzen mit $^2/_1$ n Salzsäure im Ueberschuß allmählich rot färbt. Man läßt einige Zeit unter der Flüssigkeit stehen, filtriert, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol und Aceton schwer löslich, Eisessig löst zwar beim Erhitzen, eignet sich aber nicht zum Umkristallisieren, da er gleichzeitig zersetzt. Wasser und verdünnte Säuren lösen nicht, kalte, konzentrierte Mineralsäuren lösen mit roter Farbe. Aus der roten konzentriert salzsauren Lösung wurde der Körper durch Wasser und etwas Natronlauge wieder gefällt und auf diese Weise gereinigt; rotes, kristallinisches Pulver.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.3154 g gaben 0.5443 g CO_2 und 0.1050 g H_2O

berechnet für $C_{11}H_{10}N_4O_5$	gefunden
Mgw. = 278.10	
C 47.46	47.07
H 3.62	3.72

Der rote Körper verpufft über freier Flamme lebhaft unter Hinterlassung voluminöser Kohle. Alkoholisches Kali löst den roten Körper mit rotvioletter Farbe.

Es wurde versucht, die Verbindung mit wässriger Salzsäure zu spalten. Diese Spaltung gelang nicht. Beim Erwärmen der roten konzentrierten salzsauren Lösung trat vielmehr in der Hauptsache Rückbildung des Aminopyridiniumchlorids ein.

Einwirkung von Anilin auf das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid.

Die Einwirkung von Anilin auf das Aminopyridiniumchlorid kann verschieden verlaufen; zunächst

bildet sich unter Abspaltung des noch übrigen Pyridinringes als salzsaures Dianilid das Dinitrophenylendiamin. Bei längerem Erwärmen wirkt dann das Anilin auf das salzsaure Dianilid weiter ein, indem es dasselbe in der bekannten Weise in Phenylpyridiniumchlorid überführt.

a. Kurze Einwirkung von Anilin.

$^1/_2$ g Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid wurde gut verrieben, mit 1 ccm Anilin übergossen, wobei Rotfärbung eintrat, und unter Verrühren kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles mit roter Farbe in Lösung gegangen war. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wurde jetzt ein roter Brei gefällt, der ein Gemisch von salzsaurem Dianilid und Dinitrophenylendiamin darstellt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde durch Auskochen mit Methylalkohol das salzsaure Dianilid in Lösung gebracht. Es kristallisierte beim Erkalten in roten Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt 143° wieder aus.

Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand war das Dinitrophenylendiamin, das aus Eisessig in gelbbraunen Kristallen vom richtigen Schmelzpunkt 300° kristallisierte. Es zeigte mit einem aus Dinitrodichlorbenzol und Ammoniak hergestellten Präparat vollkommene Uebereinstimmung.

b. Längere Einwirkung von Anilin.

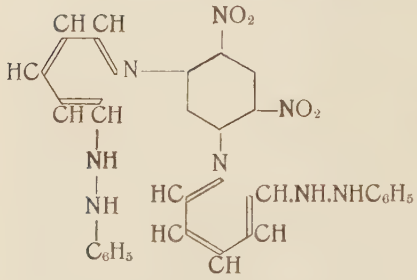
$^1/_2$ g Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid wurde mit $^3/_4$ ccm Anilin 4 Stunden erwärmt und dabei ab und zu durchgerührt. Aus der Lösung fällte verdünnte Salzsäure gelbbraunes Dinitrophenylendiamin. Das Filtrat wurde mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung gefällt. Aus dem Quecksilberdoppelsalz wurde in heißer, wässriger Lösung das Phenylpyridiniumchlorid in Freiheit gesetzt. Es wurde aus dem wässrigen Filtrat vom Schwefelquecksilber durch Einengen gewonnen und in das Platindoppelsalz übergeführt. Dieses war von orange-

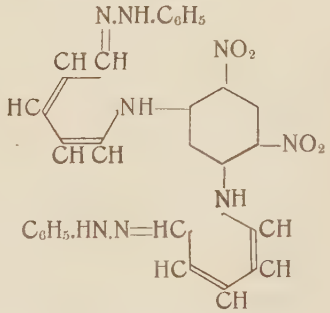
gelber Farbe und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 202°.

0.0730 g gaben 0.0196 g Pt

berechnet für $[C_6H_5NC_5H_5]_2PtCl_6$	gefunden
Pt 27.07	26.85

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrophenyldipyridiniumverbindungen.





Phenylhydrazin reagiert sowohl mit dem Dipyridiniumchlorid als wie auch mit dem schwarzgrünen Alkaliprodukt. Unter Eintritt von 2 Molekülen Phenylhydrazin bildet sich eine schwarze Phenylhydrazinverbindung, der eine der beiden durch obige Formeln wiedergegebenen Konstitutionen zukommen muß.

1 g Dipyridiniumchlorid werden in 20—30 ccm Aethylalkohol gelöst und zu der heißen Lösung die Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 5 ccm warmem Alkohol zugegeben. Es tritt sofort eine grünschwarze Fällung ein. Man erwärmt noch einige Minuten, wobei die Farbe der Fällung in ein reines Schwarz übergeht, und läßt dann erkalten. Der Niederschlag wird abfiltriert gut mit heißem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Die Verbindung ist von kohlschwarzer Farbe und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Auch Aceton löst nur sehr wenig mit dunkler Farbe, aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten nichts aus. Zur Reinigung wurde mit Aceton ausgekocht. Der Rückstand bildet eine schwarze, wenig ansehnlich aussehende, schwach kristalli-

nische Masse. Auch die Darstellung der Verbindung aus dem schwarzgrünen Alkaliprodukt durch Erhitzen mit der doppelten Menge Phenylhydrazin und der 20fachen Menge Alkohol gab kein reines Produkt.

0.2636 g gaben 47 ccm N bei 745.7 mm und 17°

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_8O_4$	gefunden
Mgw. = 538.28	
N 20.82	20.22

Wenn die Analyse auch keinen genauen Wert gibt, so beweist sie doch, daß 2 Moleküle Phenylhydrazin reagiert haben. Wäre nur 1 Molekül Phenylhydrazin eingetreten, so durfte der Stickstoffgehalt nur 18.75% betragen.

Von einer Spaltung des Phenylhydrazids mit alkoholischer Salzsäure wurde Abstand genommen, da ja, wie für die Monopyridiniumreihe gezeigt ist, die Spaltung bei den Pyridinderivaten wegen der überwiegenden Nebenreaktionen sehr schlechte Resultate liefert.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten 4 Semester im chemischen Institut der Königlichen Universität Marburg unter Leitung des Herrn Geh. Regierungsrates Prof. Dr. Th. Zincke ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Rat Zincke

für die mir während der Entstehung der Arbeit stets in ausgiebigem Maße erteilten Ratschläge und Anleitungen, sowie für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank zu sagen.

Des Ferneren danke ich auch Herrn

Professor Dr. K. Fries

für seinen mir gerne erteilten Rat.

Lebenslauf.

Ich, Georg Weispfenning, Preuße, evangelischen Bekenntnisses, wurde am 27. November 1876 als Sohn des jetzigen Marineoberbaurats a. D. Weispfenning in Danzig geboren. Von Michaelis 1884 bis Ostern 1891 besuchte ich das Königliche Gymnasium zu Danzig, von Ostern 1891 bis Ostern 1892 das Königliche Gymnasium zu Wilhelmshaven, das ich mit dem Reifezeugnis für Prima verließ, um am 9. April 1892 in die kaiserliche Marine als Seekadett einzutreten. Ich diente in der Marine 15 Jahre, zuletzt als Kapitänleutnant, sah mich aber dann, da ich wegen beginnender Schwerhörigkeit nicht mehr seedienstfähig war, genötigt, meinen Abschied zu nehmen, der mir am 9. Februar 1907 bewilligt wurde. Hierauf entschloß ich mich zum Studium der Chemie. Ich besuchte zunächst von Michaelis 1907 bis Ostern 1909 die Universität Berlin, wo ich auch das Verbandsexamen in analytischer und anorganischer Chemie bestand, dann siedelte ich an die Universität Marburg über, wo ich am 21. Juli 1909 das Verbandsexamen in organischer Chemie und am 19. Juli 1911 das Examen rigorosum bestand.